

50280

1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

50280

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVI

FASCICULI 3-4

1971 JAN 05



SZEGED, HUNGARIA
1970

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVI

FASCICULI 3—4

SZEGED, HUNGARIA

1970

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, J. I. HORVÁTH, P. HUHN, K. KOVÁCS, F. MÁRTA,
GY. SIPOS, F. SIROKMÁN, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

redigit

ISTVÁN KETSKEMÉTY

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

M. HALMOS, Á. SÜLI et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

KETSKEMÉTY ISTVÁN

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., HORVÁTH J. I., HUHN P., KOVÁCS K., MÁRTA F.,
SIPOS GY., SIROKMÁN F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

HALMOS M., SÜLI Á. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged



ÁGOSTON BUDÓ

1914—1969

Am 23. Dezember 1969 ist Professor Dr. Ágoston Budó, ordentliches Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Direktor des Institutes für Experimentelle Physik der Attila József Universität Szeged, Leiter der Forschungsgruppe für Lumineszenz und Halbleiter der Akademie in demselben Institute und seit 1956 Redaktor der *Acta Physica et Chemica Universitatis Szegediensis*, infolge einer Herzthrombose mit tragischer Plötzlichkeit verschieden.

Ágoston Budó wurde am 4. März 1914 in Budapest geboren. Seine Universitätsstudien absolvierte er an der Universität Budapest, wo er in 1936 das Gymnasiallehrer-Diplom im Fache Mathematik und Physik sowie den Doktorgrad erwarb.

Die Leitung des Lehrstuhles für Experimentelle Physik der Universität Szeged übernahm er in 1950, nachdem er früher als Professor den Lehrstuhl für Physik der Pädagogischen Hochschule Szeged, dann eine Zeit lang den Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Debrecen geleitet hatte.

Seine wissenschaftliche Tätigkeit erstreckte sich auf drei Hauptgebiete. Er befaßte sich mit der experimentellen und theoretischen Untersuchung der Spektren von zweiatomigen Molekülen, mit Erscheinungen der dielektrischen Polarisierung und grundlegenden Fragen der molekularen Lumineszenz. In allen drei Gebieten erzielte er bedeutende Resultate, auf die in wissenschaftlichen Arbeiten und Monographien oft verwiesen wird.

Statt der allgemeinen Würdigung dieser Resultate sollen hier seine Verdienste im Ausbau und der wissenschaftlichen Arbeit des Szegeder Institutes hervorgehoben werden. Als Professor Budó die Leitung des Szegeder Institutes für Experimentelle Physik übernahm, konnte zwar das Institut international anerkannte Resultate auf

dem Gebiete der Lumineszenz aufweisen, doch war die Ausrüstung des Institutes infolge der Verwüstungen des Weltkrieges äußerst ärmlich und auch die Anzahl der Lehrkräfte war sehr niedrig. Er hatte deshalb eine doppelte Aufgabe zu übernehmen: die Methoden der experimentellen Untersuchungen zu modernisieren und für die wissenschaftliche Ausbildung des Nachwuchses der jungen Forschergeneration im Institute zu sorgen. Mit großer Hingabe gelang es ihm, beide Aufgaben hervorragend zu lösen: heute ist das Institut für Experimentelle Physik der Attila József Universität zeitgemäß ausgerüstet, und mehrere der wissenschaftlichen Mitarbeiter sind in ihrem Fachgebiete anerkannte Forscher.

Seine Lumineszenzforschungen im Szegeder Institut für Experimentelle Physik umfassten die Bestimmung und theoretische Erklärung der verschiedenen Wirkungen der Sekundärfluoreszenz, was eine präzisere experimentelle Bestimmung der wahren Fluoreszenzcharakteristiken ermöglichte, sowie die Untersuchung der Wellenlängen- und Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute. In der Beendigung seiner Untersuchungen über die Abhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge des Erregungslichtes wurde er durch seinen jähen Tod verhindert.

Außer der wissenschaftlichen Forschungsarbeit erwarb Professor Ágoston Budó auch auf dem Gebiete des Unterrichts an den höheren Lehranstalten unvergängliche Verdienste. Er schrieb zahlreiche Kollegienhefte für den Hochschul- und Universitätsunterricht. Sein Lehrbuch „Theoretische Mechanik“ ist auch im Auslande verbreitet. Die beiden ersten Bände seines Universitätslehrbuches „Experimentelle Physik“ sind auch als wertvolle Hilfswerke auf dem Gebiete der Mechanik, Akustik und Thermodynamik bzw. der Elektrizitätslehre und des Magnetismus in den Händen aller Fachleute zu finden. Den abschließenden dritten Band konnte er leider nicht mehr beenden.

Er legte ein großes Gewicht auf die Modernisierung der Ausbildung der Physiklehrer und der Physiker an der Universität und nahm eine führende Stellung in den diesbezüglichen amtlichen Ausschüssen ein. Seine organisatorische Tätigkeit trug wesentlich zur Entwicklung der physikalischen Forschung in Ungarn bei; er war seit vielen Jahren Leiter der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. Trotz der Lasten dieser vielseitigen Tätigkeit fand er immer Zeit und Kraft, sich mit den wissenschaftlichen und persönlichen Problemen seiner Mitarbeiter und Hörer zu beschäftigen und für ihre Interessen einzutreten. Er war ihnen stets ein befolgenswertes Beispiel der Pflichterfüllung und der Humanität.

(István Ketskeméty)

Die Beiträge dieses Heftes der Acta Physica et Chemica Universitatis Szegediensis stammen aus der Feder der Mitarbeiter des Institutes für Experimentelle Physik der Attila József Universität in Szeged sowie der akademischen Forschungsgruppe für Lumineszenz und Halbleiter in demselben Institute, und sind dem Andenken von Professor Dr. Ágoston Budó gewidmet.

NEUERE ÜBERLEGUNGEN BEZÜGLICH DER OBEREN SCHRANKE DER FLUORESZENZ-AUSBEUTE

Von

I. KETSKEMÉTY und É. FARKAS

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität Szeged, Ungarn

Es werden neuere Betrachtungen bezüglich der oberen Schranke der Fluoreszenzausbeute auf Grund des Entropiegesetzes vorgeführt, und die erhaltene theoretische Formel wird mit experimentellen Resultaten verglichen. Es zeigt sich, daß die obere Schranke der Ausbeute im Falle von äußerst kleinen Konzentrationen bei längeren Wellenlängen abfällt als bei höheren Konzentrationen.

Es sind zahlreiche Resultate bezüglich der Abnahme der Fluoreszenzausbeute im anti-Stokesschen Gebiet bekannt [1]. Da aber in den letzten Jahren von einigen Forschern experimentelle Angaben mitgeteilt wurden [2], die diese Resultate in Frage stellen, ist es angebracht, von neuem zu untersuchen, ob sich eine obere Grenze ableiten lässt, aus der ein anti-Stokesscher Abfall der Ausbeute als allgemeine Gesetzmässigkeit folgen würde. Dieses Problem wurde bereits von mehreren Autoren behandelt, früher von WAWILOW [3], PRINGSHEIM [4] und LANDAU [5], während neuerdings MASURENKO [6], BUDÓ und KETSKEMÉTY [7] diesbezügliche Theorien ausarbeiteten. In der vorliegenden Arbeit wünschen wir an die letztere Mitteilung anschließend einige Bemerkungen machen und unsere, auf ein neues Modell gegründete Überlegungen besprechen.

Die Autoren von [7] setzten voraus, daß die lumineszierende Lösung als ein würfelförmiges, optisch homogenes und isotropes Medium von der Temperatur ihrer Umgebung betrachtet werden kann, welches der Hohlraumstrahlung derselben Temperatur T und einer nahezu monochromatischen, schwachen erregenden Strahlung ausgesetzt ist. Zieht man die Änderungen des Strahlungsfeldes innerhalb des Präparates und die dem Strahlungsfeld zuzuordnenden Entropiestrahlungsänderungen in Betracht, so kommt man nach [7] mit Benützung der lokalen Fassung des Entropiegesetzes zu dem Ergebniss, daß die obere Schranke der Energieausbeute durch folgenden Zusammenhang anzugeben ist:

$$\eta \leq \sqrt{\frac{\Delta\nu_f}{\Delta\nu}} \frac{v_0^2}{v^2} e^{h(v-v_0)/2kT} (\equiv I_1(v)). \quad (1)$$

Hier ist ν die Frequenz der erregenden Strahlung, h die Plancksche, k die Boltzmannsche Konstante, $\Delta\nu$ bzw. $\Delta\nu_f$ die spektrale Halbwertsbreite der erregenden bzw. der Fluoreszenz-Bande; der Wert von ν_0 läßt sich aus dem Emissionsspektrum bestimmen.

(Die Frequenz ν_0 stimmt mit der Maximumstelle des Emissionsspektrums fast überein.) Nach den bisherigen Untersuchungen bleibt die wahre Energieausbeute der Lösung immer unter dem durch Gl. (1) gegebenen Wert.

In den Überlegungen von [7] war es eine wesentliche Bedingung, daß das Präparat als ein homogenes Medium betrachtet werden kann. Dies ist aber nur dann zulässig, wenn die Konzentration der Lösung genügend hoch ist. Ist dagegen die Konzentration sehr gering, so erscheint der Gebrauch des in [7] beschriebenen Modells nicht entsprechend begründet.

In den nachfolgenden Ausführungen wird die Homogenität der Lösung nicht vorausgesetzt.

Das lumineszierende Medium sei optisch isotrop und für die Wellenlänge des erregenden Lichtes nicht stark absorbierend, weiters sei die Fluoreszenzausbeute der Lösung unabhängig von der Intensität des erregenden Lichtes. Die Lösung sei in einem kleinen würfelförmigen Raumteil vom Volumen a^3 enthalten und außer der Hohlraumstrahlung der Temperatur T einem von allen Richtungen gleichmäßig einfallenden erregenden Licht im Frequenzintervall $\Delta\nu_1$, dessen Intensität sehr klein gegen die der Hohlraumstrahlung ist, sowie im infraroten Gebiet (ν_i) einer ebenfalls von allen Richtungen gleichmäßig einfallenden „negativen Strahlung“ in dem Frequenzintervall $\Delta\nu_2$ ausgesetzt [8]. Die Frequenz der negativen Strahlung sei so gewählt, daß der Absorptionskoeffizient für diese Frequenz der gleiche sei wie für die erregende Strahlung, und die Intensität der negativen Strahlung sei so angenommen, daß die in der Lösung außer der Lumineszenz entstehende Wärme durch die Wirkung der negativen Strahlung vollständig kompensiert wird; dadurch werde die konstante Temperatur T der Lösung gesichert.

Unter solchen Umständen werden sich im Präparat P die folgenden internen Prozesse abspielen: a) P absorbiert einen Teil der Hohlraumstrahlung und emittiert denselben Flux als Wärmestrahlung; b) ein Teil der erregenden Strahlung wird absorbiert und in Lumineszenzstrahlung und in Wärme umgewandelt; c) die Wär-

meentwicklung wird durch die in P absorbierte negative Strahlung kompensiert. Dementsprechend ist die Entropieänderung \dot{S}'_i infolge innerer Ursachen aus drei Teilen zusammengesetzt, und dem lokalen Entropiegesetz gemäß gilt

$$\dot{S}'_i = \dot{S}'_1 + \dot{S}'_2 + \dot{S}'_3 \cong 0, \quad (2)$$

wo \dot{S}'_i ($i=1, 2, 3$) der Reihe nach die zur Absorption im Frequenzintervall $\Delta\nu_1$ zur Emission im Spektralgebiet der Lumineszenz, bzw. zur Absorption der negativen Strahlung gehörenden Entropieänderungsgeschwindigkeiten bedeuten; der Strich

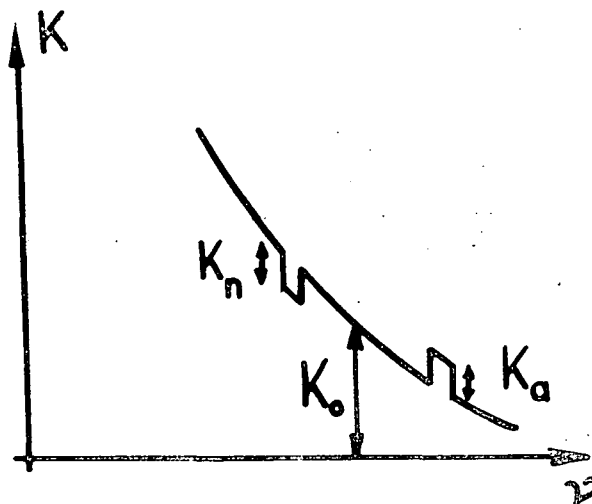


Abb. 1

bezeichnet, daß die Geschwindigkeiten überall auf die Raumwinkeleinheit bezogen sind.

Die spezifische Intensität der auf P einfallenden Strahlung ist in Abb. 1 gezeigt. Mit Hilfe der Abbildung werden gleichzeitig auch die zu der Hohlraumstrahlung, der erregenden Strahlung und der negativen Strahlung gehörenden spezifischen Intensitäten K_o , K_e und K_n definiert. Wird der Absorptionskoeffizient mit $k(\nu)$ bezeichnet, so ist, infolge der Kleinheit der Würfelkante a , die in P während der Zeiteinheit absorbierte, auf die Frequenz- und Raumwinkeleinheit bezogene Energie $2K_e a^3 k(\nu)$, was soviel bedeutet, daß der gelöste Stoff für die Frequenz ν als eine Gesamtheit von undurchsichtigen und reflexionsfreien kleinen Kugeln betrachtet werden kann, deren summierte Wirkungsquerschnitte $a^3 \cdot k(\nu)$ gleich sind [9]. Im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichtes soll die spezifische Intensität der Temperaturstrahlung der kleinen Kugeln unseres Modells gleich $2K_o a^3 k(\nu)$ sein, woraus folgt, daß der den Molekeln zuzuordnende Emissionswirkungsquerschnitt dem Absorptionswirkungsquerschnitt gleich ist. Dem Gedankengang von Planck in [9] folgend, ist der Absorption, bzw. Emission eines Resonators (Moleküls) vom Wirkungsquerschnitt σ der Entropiestrom $L(K)\sigma$ zuzuordnen, wenn die spezifische Intensität des auf den Resonator einfallenden bzw. durch ihn emittierten Strahlung K beträgt.

Die Reihenentwicklung der Formel für den der Strahlung zuzuordnenden Entropiestrom [10] ergibt, mit Rücksicht darauf, daß $(1-\eta)K_e(\nu)k(\nu)\Delta\nu_1 = K_n(\nu_i)k(\nu_i)\Delta\nu_2$

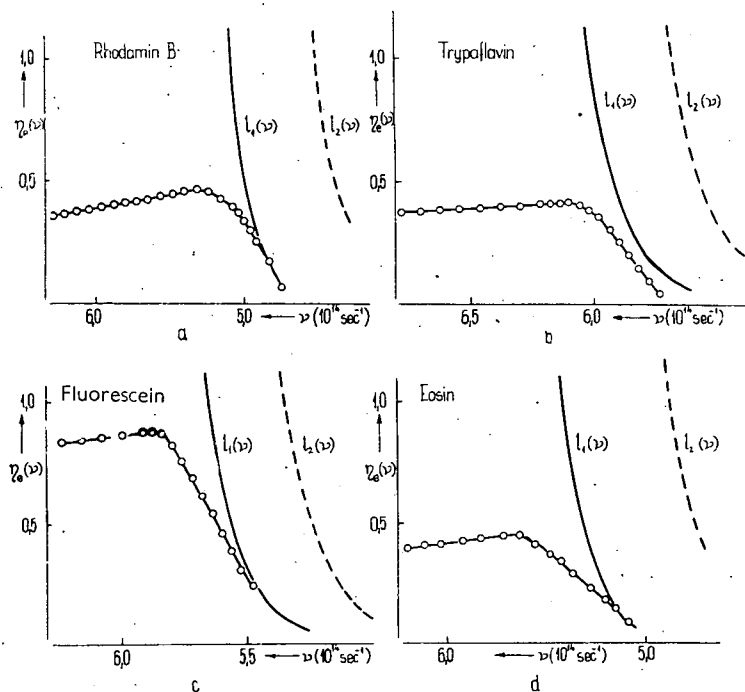


Abb. 2

gilt, daß die die erste Potenz der spezifischen Intensität enthaltenden Glieder sich gegenseitig kompensieren; die quadratischen Glieder liefern auf Grund der Ungleichung (2) folgendes Ergebnis:

$$\eta \cong \frac{e^{h\nu/2kT}}{[v^4 k(v) \Delta v_1]^{1/2}} \left[\int_0^\infty v^{-4} e^{h\nu/kT} [f(v)]^2 [k(v)]^{-1} dv \right]^{-1/2} (\equiv I_2(v)). \quad (3)$$

(Die Entropieänderung, die der Absorption der negativen Strahlung zuzuordnen ist, kann in der zweiten Annäherung vernachlässigt werden.) Die mit Benützung der experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionsspektren berechneten Funktionen I_1 und I_2 sind für Äthylalkohollösungen von Trypaflavin, Fluoreszein, Eosin und Rhodamin B in Abb. 2 dargestellt. Die Halbwertsbreite der Erregungsbande wurde bei den Berechnungen in allen Fällen zu 10^{13} sec^{-1} gewählt, was der in den Versuchen angewendeten Erregungsbandbreite entspricht. Bei allen Farbstoffen ist auch die mit der üblichen Methode bestimmte absolute Energieausbeute angegeben. Aus der Figur ist klar ersichtlich, daß die Schrankenfunktion I_2 im antistokeschen Gebiet steil abfällt; dies bedeutet, daß in diesem Gebiet auch die Ausbeute steil abfallen muß. Andererseits läßt sich aber feststellen, daß I_2 in allen Fällen bei längeren Wellen unter die Einheit sinkt als I_1 .

Aus obigen Überlegungen geht hervor, daß auf Grund des Entropiegesetzes auch für Lösungen von extrem kleinen Konzentrationen Folgerungen bezüglich der oberen Schranke gezogen werden können, die Ausbeute der Lösungen von sehr kleinen Konzentrationen muß aber diesem Gesetz zufolge erst im längerwelligen Gebiet abfallen.

* * *

Die Verfasser wünschen auch an dieser Stelle ihre Dankbarkeit für das ständige Interesse und die wertvollen Ratschläge von Prof. Dr. A. BUDÓ, dem ehemaligen Leiter des Institutes auszusprechen.

Literatur

- [1] Kozma L., I. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem., Szeged **10**, 80 (1964).
- [2] Гуринович, Г. П., Е. К. Круглик, А. Н. Севченко: ДАН СССР, **167**, 1269 (1966).
- [3] Vavilov, S.: J. Phys., (USSR) **10**, 499 (1946).
- [4] Pringsheim, P.: J. Phys., (USSR) **10**, 495 (1946).
- [5] Landau, L.: J. Physics (USSR), **10**, 503 (1946).
- [6] Мазуренко, Ю. Т.: Опт. и спектр., **18**, 49 (1965).
- [7] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 77 (1965).
- Preprints of International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [8] Степанов, Б. И.: Основы спектроскопии оптических потоков, Минск, 1961. Издательство Белгосуниверситета
- [9] Planck, M.: Annalen der Phys., **1**, 69 (1900).
- [10] Planck, M.: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1921.

НОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДЛЯ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

И. Кечкемети и Э. Фаркаш

Описывается новое представление для верхней границы выхода флуоресценции на основе закона энтропии. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными. Получилось, что спад верхней границы выхода флуоресценции медленнее происходит в случае чрезвычайно маленьких концентрациях чем при больших концентрациях.

RADIATIONLESS TRANSFER OF ENERGY BETWEEN MOLECULES IN THE TRIPLET STATE

By

L. SZALAY

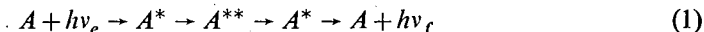
Institute of Biophysics, Attila József University, Szeged

(Received March 31, 1970)

The self-depolarization of fluorescence and phosphorescence of dyestuff solutions is discussed in terms of FÖRSTER'S and JABŁOŃSKI'S theories and the criterion for differentiating between triplet-triplet and singlet-singlet energy transfer process is given. In rhodamine B solutions both depolarization phenomena are due to singlet-singlet transfer (in case of phosphorescence via "transition" singlet states of life time of about 10^{-10} sec.) In acridine yellow solutions both transfer processes contribute to the depolarization of phosphorescence.

Introduction

The delayed fluorescence of rigid solutions is partially polarized and the degree of polarization decreases when the concentration of the solution is increased (see e.g. [1] p. 261). In the JABŁOŃSKI-scheme (Fig. 1) the process of delayed fluorescence is the following:



where A , A^* and A^{**} denote the ground state, excited singlet state and excited triplet state, respectively, $h\nu_e$ and $h\nu_f$ are exciting and emitted photons. The energy changes accompanied by thermal interactions with the environment are drawn by broken lines in Fig. 1. This picture suggests three kinds of radiationless transfer of energy between an excited molecule A_1^* or A_1^{**} and an unexcited molecule A_2 :

- a) $A_1^{**} + A_2 \rightarrow A_1 + A_2^{**}$
 - b) $A_1^* + A_2 \rightarrow A_1 + A_2^*$
 - c) $A_1^* + A_2 \rightarrow A_1 + A_2^{**}$
- $$A_1^{**} + A_2 \rightarrow A_1 + A_2^*$$

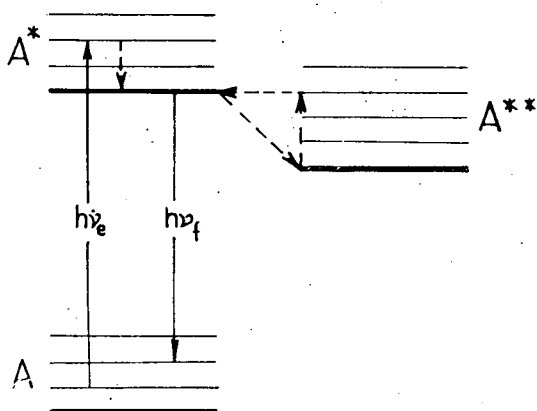


Fig. 1. Jablonski-scheme

According to some authors (e. g. FEOFILOV [2], ERMOLAEV and SHVESNIKOV [3]) energy transfer between states of different multiplicity — as shown under a) and c) β is impossible, therefore to explain the existence of the self-depolarization of delayed fluorescence only process b) should be considered. According to these authors process b) should be completed during the very short lifetime of the molecule in a transition singlet state. This lifetime, however, is comparable with the lifetime of the excited singlet state. A self-depolarization of the low temperature phosphorescence (process: $A + h\nu_e \rightarrow A^* \rightarrow A^{**} \rightarrow A + h\nu_{ph}$) was observed by SHVESNIKOV and ERMOLAEV [4]. Since the degree of polarization of this process did not change during the decay time, these authors assumed that the depolarization also in this case should be attributed to an energy migration during the lifetime of the transition excited singlet state mentioned above. According to other authors (e.g. LAFFITTE [5], BAUER and coworkers [6], PORTER and WRIGHT [7]) an energy transfer also from the state A^{**} is possible because for the system consisting of molecules A_1^{**} and A_2 the rule of conservation of spin is valid in process a). Process a), in addition to energy transformation, involves also a spin transfer from A_1^{**} to A_2 . Processes under c) are excluded from the explanation of self depolarization because they do not obey the rule of spin conservation (in addition the second process under c) is very unlikely for energetic reasons).

As a result of the above summary, in the self-depolarization of phosphorescence only processes a) and b) may play a part. The aim of the present paper is to find a criterion to decide which is the actual mechanism of energy migration in a particular case.

Theory. According to FÖRSTER [8] the relative degree of polarization of fluorescence is

$$\frac{P}{P_0} = \frac{6\eta_A/\eta}{5 + \eta_A/\eta} \quad (3)$$

where η_A and η denote the yield of fluorescence for the fluorescence of the primarily excited molecules and for the total fluorescence, respectively. ERIKSEN and ORE [17] showed that Eq. (3) is a special case of a more general formula. In viscous solutions, however, Eq. (3) is practically equivalent with the general formula. According to ORE [9]

$$\frac{\eta_A}{\eta} = \frac{1 + \tau F_{fl}}{1 + 2\tau F_{fl}}, \quad (4)$$

where τ is the decay time of fluorescence and F_{fl} is the probability of the energy transfer process (Eq. (3) in [9]). On assuming that the frequency of transfer depends on an inverse 6th power law of the distance R ;

$$\tau F_{fl} = \left(\frac{R_{F,fl}}{R} \right)^6 = \left(\frac{\gamma}{\xi} \right)^{6/3} = \frac{\gamma^2}{\xi^2}. \quad (5)$$

Here $\gamma/\xi \equiv c/c_F$; $c = \frac{4}{3}\pi R^3 N'$, $c_F = \frac{4}{3}\pi R_F^3 N'$ the concentration of the solution and the so called critical concentration of the solutions, $N' = 6.02 \cdot 10^{20}$. $R_{F,fl}$ is the critical distance of the molecules for which the frequency of fluorescence and that of radiationless transfer of the exciting energy to an unexcited neighbour are equal.

Substituting (5) into (4), considering all pairs of molecules and assuming a random distribution for the whole system of molecules we obtain:

$$\frac{\eta_A}{\eta} = \int_0^\infty \frac{\xi^2(\xi^2 + \gamma^2)e^{-\xi}d\xi}{(\xi^2 + \gamma^2)^2 - \gamma^4 e^{-11\xi/16}} \quad (6)$$

The self-depolarization due to process b) should obey Eqs. (3) and (6).

Eq. (6) was obtained by assuming that the frequency of the energy transfer process is proportional to $1/R^6$ as shown in Eq. (5). The frequency of process a), however, should be proportional to $1/R^8$ according to DEXTER [10]. Therefore, instead of Eq. (5) (if the frequency of transfer process in phosphorescence is F_{ph})

$$\tau F_{ph} = \left(\frac{R_{F,ph}}{R} \right)^8 = \left(\frac{\gamma}{\xi} \right)^{8/3} \quad (6a)$$

should be substituted into Eq. (4). This will lead to a rewritten form of Eq. (6):

$$\frac{\eta_A}{\eta} = \int_0^\infty \frac{\xi^{8/3}(\xi^{8/3} + \gamma^{8/3})e^{-\xi}d\xi}{(\xi^{8/3} + \gamma^{8/3})^2 - \gamma^{16/3}e^{-11\xi/16}} \quad (7)$$

The self depolarization due to process a) should obey Eqs. (3) and (7). In Fig. 2 curves 1 and 2 belong to self depolarization of fluorescence due to processes b) and

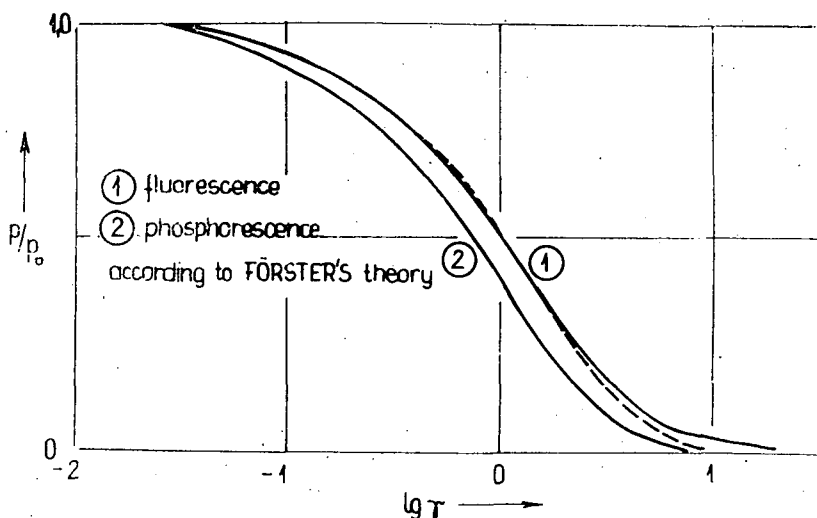


Fig. 2. Self-depolarization of fluorescence according to Eqs. (3) and (6) and self-depolarization of phosphorescence according to Eqs. (3) and (7)

a), they will be referred to as fluorescence and phosphorescence depolarization curves, respectively. Fig. 2 shows that the slopes of these curves are almost the same (for an easier comparison the phosphorescence curve was shifted to the fluorescence curve and is drawn by a broken line).

It is worth to remark that for the comparison of the two depolarization processes JABŁOŃSKI's theory yields a completely similar result. In Fig. 3 curves 1 and 2 are of the same meaning as in Fig. 2. Curve 1 was constructed from the relative emission anisotropy of fluorescence given in [11].

$$\frac{r}{r_0} = \frac{2[v - 1 + \exp(-v)]}{v^2} \quad (7a)$$

and curve 2 was calculated with

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1 - v}{v} \quad (8)$$

given in [6] for the relative emission anisotropy of phosphorescence. In these Eqs. $v \equiv 6,02 \cdot 10^{20} c_M v$ (c_M is the molar concentration, v is the volume of the effective sphere — a parameter to be determined experimentally). Also in Fig. 3 the slope

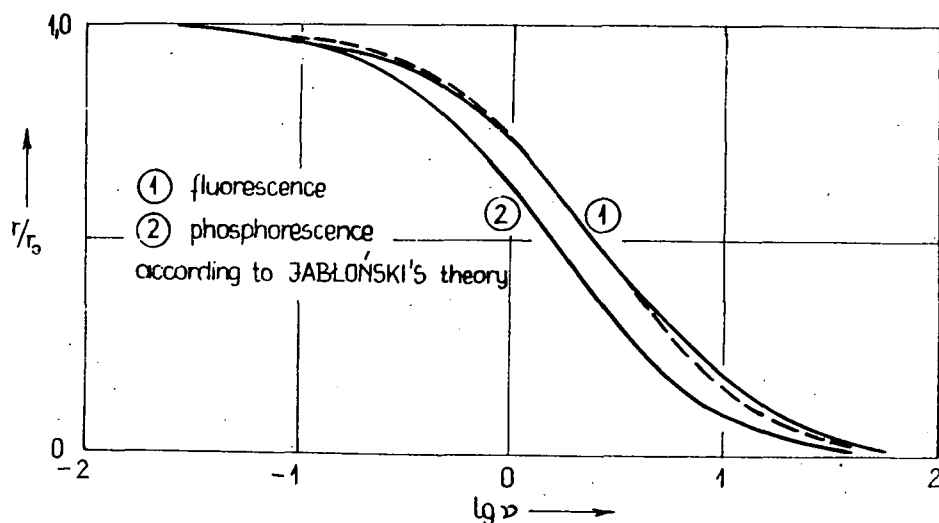


Fig. 3. Self-depolarization of fluorescence according to Jablonski's theory and phosphorescence in terms of emission anisotropy (Eq. (7a) and (8) respectively)

of phosphorescence depolarization curve 2 (in terms of emission anisotropy $r \equiv 2p/(3-p)$) [12] transferred to curve 1 and drawn by a broken line shows a great similarity to the slope of the fluorescence curve 1. However, the position of the fluorescence and phosphorescence depolarization curves is different, which shows that the critical distances $R_{F,fl}$ and $R_{F,ph}$ or the volumes of the effective sphere are considerably different for the two different processes a) and b). If the radius of the effective sphere is R_i and subscripts *fl* and *ph* denote fluorescence and phosphorescence, the correlations between the parameters for fluorescence and phosphorescence are the following:

$$R_{F,fl}^3 = 1,32 R_{F,ph}^3 \quad \text{and} \quad R_{I,fl}^3 = 1,58 R_{I,ph}^3 \quad (9)$$

The differences seem to be high enough to differentiate between process a) and b).

Comparison of theory and experiment. 1. Rhodamine B.

The self-depolarization of the phosphorescence of Rhodamine B in rigid gelatine solution was determined by FRÖHLICH [13], his data are tabulated and were obtained for thin layers (0,03 mm) photoelectrically. The self depolarization of the fluorescence of Rhodamine B in glycerol is known from the paper of FEOFILOV and SHVESNIKOV [14]. Both depolarization data seem to be reliable for a comparison with the theory reported above.

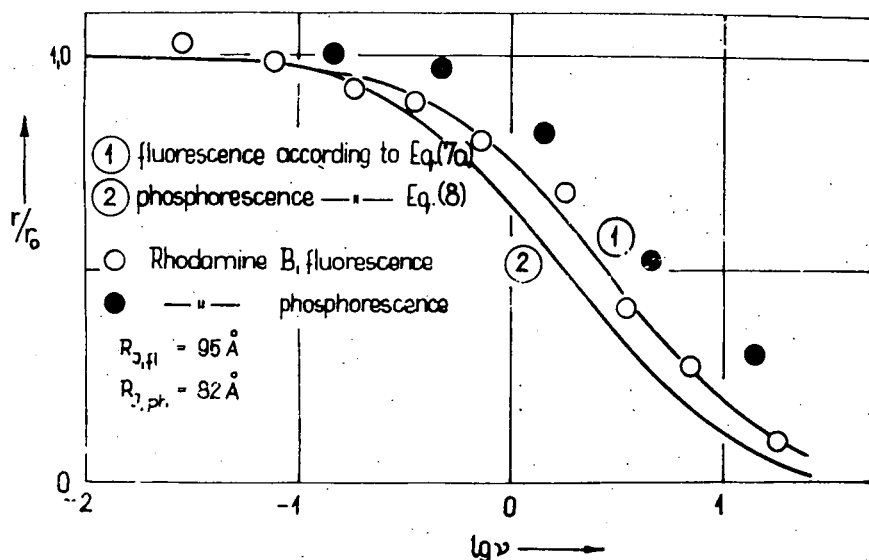


Fig. 4. Comparison of Jabłoński's-theory and experiment

In Fig. 4 the experimental points for the relative emission anisotropies of fluorescence (open circles) practically fall upon the theoretical curve 1 calculated from Eq. (7a) with an effective sphere of volume $v = 3,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ corresponding to $R_{J,fl} = 95 \text{ \AA}$ in accordance with KAWSKI [15]. (However, ERIKSEN [18] and BOJARSKI [19] obtained 89 \AA and $89,5 \text{ \AA}$ respectively. Irrelevant of which is the correct value the relative shift to $R_{J,ph}$ with Eq. (14) is the same). From Eq. (14) $R_{J,ph} = 82 \text{ \AA}$, and if we plot the experimental values of r/r_0 with an effective sphere of a volume calculated with 82 \AA the full circles will be obtained which do not fall upon the theoretical curve 2 for the self-depolarization of phosphorescence from Eq. (8).

In Fig. 5 the same result is shown in relation to Eqs. (3) and (6) yielding the theoretical curve 1 for fluorescence and to Eqs. (3) and (7) resulting in the theoretical curve 2 for phosphorescence. The experimental points of the self depolarization of fluorescence (open circles) fall upon curve 1 with $R_{F,fl} = 72 \text{ \AA}$ but the experimental points of the self-depolarization of phosphorescence do not fall upon curve 2.

From the results shown in Figs. 4 and 5 we conclude that both the self depolarization of fluorescence and phosphorescence should be attributed to an energy migration between singlet states according to process b). As a consequence of this

statement we can determine the critical distance for the self-depolarization of phosphorescence empirically by fitting the theoretical curve 1 (fluorescence) to the experimental points (phosphorescence, full circles in Fig. 5). The critical distance for the self-depolarization of phosphorescence obtained in this way is $R_{F,ph} = 54 \text{ \AA}$, a much lower value than that for the self depolarization of fluorescence $R_{F,fl} = 72 \text{ \AA}$. This

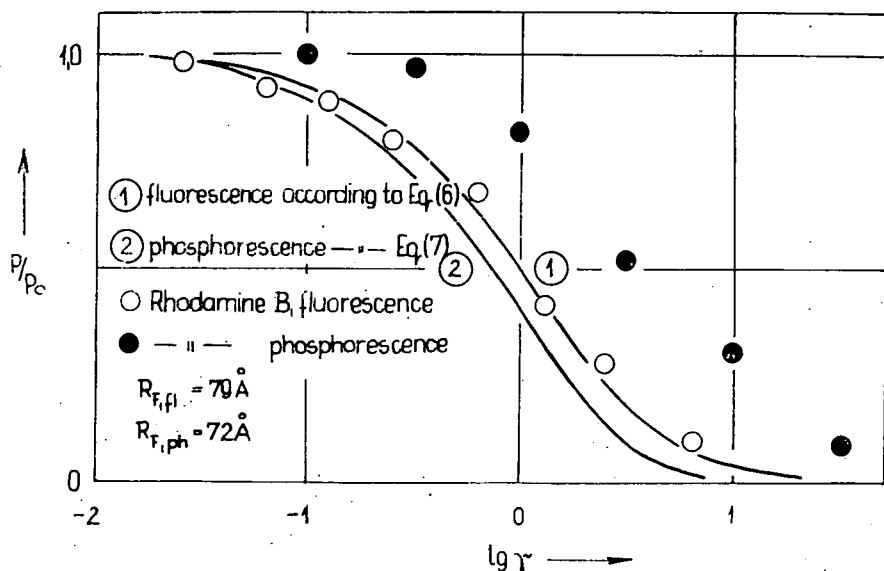


Fig. 5. Comparison of Förster's theory and experiment

is understandable for the following reasons. The depolarization of phosphorescence should take place as a consequence of the energy migration during the very short lifetime of a transition singlet state. In this short time the equilibrium distribution over the vibrational levels of the interacting molecules cannot be established. However, in deriving Eq. 6 the thermal equilibrium was assumed. Therefore, the critical distance for the transfer should depend on the time elapsing from the instant of excitation until the instant of transfer (or emission). This phenomenon was studied in [16] and was found that in case of Rhodamine B the thermal equilibrium is not established even by the instant of normal fluorescence (namely, during the life of the excited singlet state A^*). If the molecules were far from the equilibrium distribution, the critical distance was found to be smaller, in accordance with the present case.

From Eq. (5) the lifetime of the transition excited singlet state, τ_t , can be calculated if we know the life time of the normal excited singlet state, τ . For fluorescence and phosphorescence the equations

$$F_{fl} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_{F,fl}}{R} \right)^6 \quad \text{and} \quad F_{ph} = \frac{1}{\tau_t} \left(\frac{R_{F,ph}}{R} \right)^6$$

hold, respectively. If we assume that $F_{fl} = F_{ph}$ (considering that the frequency of

energy transfer in both cases belongs to the same process b) and substitute the values $R_{F,fl} = 72 \text{ \AA}$, $R_{F,ph} = 54 \text{ \AA}$, we have $\tau/\tau_t = R_{F,fl}/R_{F,ph})^6 = (79/54)^6 \approx 40$. Therefore, the lifetime of the transition singlet state during which the energy transfer leading to the self-depolarization of phosphorescence should take place is $\tau_t = \tau/40$.

2. *Acridin yellow*. BAUER and co-workers [6] obtained in rigid boric acid solution

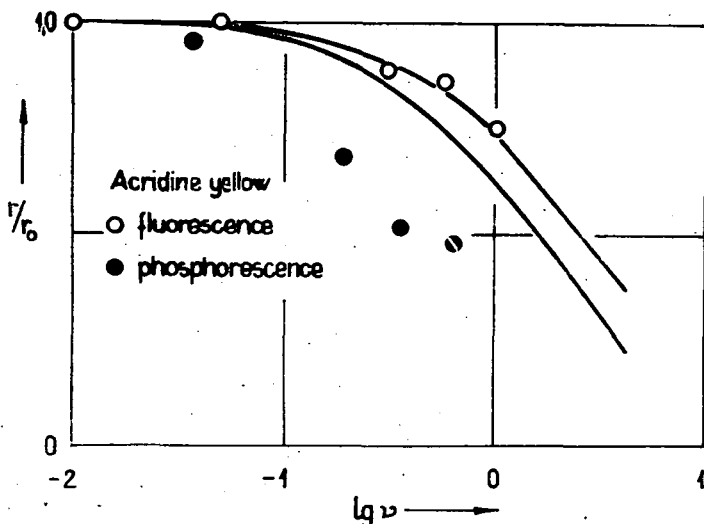


Fig. 6. Comparison of Jabłoński's-theory and experiment

of acridin orange a high self-depolarization of phosphorescence. In Fig. 6 their experimental data are plotted for the relative emission anisotropy of fluorescence (open circles) and phosphorescence (full circles). The upper curve (solid line) calculated from Eq. (7a) fits well to the experimental points with a parameter of $R_{I,fl} = 39 \text{ \AA}$. From Eq. (8) $R_{I,ph} = 34 \text{ \AA}$, this parameter, however, does not account for the depolarization of phosphorescence because the experimental points lie below the lower theoretical curve (solid line) from Eq. (8). This means that in this particular case the depolarization of phosphorescence cannot be attributed to process a) only, but also process b) should contribute to the depolarization.

* * *

The author is indebted to professor A. BUDÓ for his helpful discussions during the completement of this work.

References

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951.
- [2] Feofilov, P. P.: C. R. Acad. Sci SSSR 44, 147 (1944).
- [3] Ermolaev, V. L. and B. J. Shvesnikov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 71, 647 (1950).
- [4] Shvesnikov, B. J. and V. L. Ermolaev: Dokl. Akad. Nauk SSSR 71.
- [5] Laffitte, L.: Ann. Phys. 10, 71 (1955).
- [6] Bauer, R., Baczynski, A. and M. Czajkowski: Bull. Acad. Polon. 6, 653 (1958).
- [7] Porter, G. and M. R. Wright: Disc. Farad. Soc. 27, 18 (1959).
- [8] Förster, Th.: Ann. Phys. 2, 55 1948; 2. Naturf. 4a, 321 (1949).
- [9] Ore, A.: J. Chem. Phys. 31, 442 (1959).
- [10] Dexter, D. L.: J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
- [11] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon, 14, 295 (1955); Acta Phys. Polon. 18, 481 (1958).
- [12] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon, 16, 471 (1957).
- [13] Fröhlich, P.: Mat. Term. Tud. Ért. 47, 79 (1930).
- [14] Feofilov, P. P. and B. J. Shvesnikov: J. Phys. SSSR 3, 493 (1940).
- [15] Kowski, A.: Z. Naturf. 18a, 961 (1963).
- [16] Szalay, L. and L. Kozma: Acta Phys. Hung. 20, 389 (1966).
- [17] Eriksen, E. L. and A. Ore: Phys. Norwegica 2, 159 (1967).
- [18] Eriksen, E. L.: Phys. Norwegica 2, 203 (1967).
- [19] Bojarski, C.: Bull. Acad. Polon. 6, 719 (1958).

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ
ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ

Л. Салаи

На основе теории Ферстера и Яблонского обсуждается концентрационная деполяризация флуоресценции и фосфоресценции у растворов красителей и даётся критерий различения процессов передачи энергии, происходящихся по триплетным и синглетным уровням. У раствора родамина Б обе деполяризационные явления указывают на наличие передачи энергии по синглетным уровням (в случае фосфоресценции длительность „переходного” синглетного состояния приблизительно 10^{-10} sec). В концентрационной деполяризации фосфоресценции раствора акридина желтого принимает участие обе вида передачи энергии.

ROTATIONAL DEPOLARIZATION OF FLUORESCENCE OF DYE SOLUTIONS

By

L. SZALAY and L. VIZE

Institute of Experimental Physics, József Attila University, Szeged

(Received March 15, 1970)

The degree of fluorescence polarization has been measured for dilute solutions of fluorescein, eosin and tryptaflavine in glycerol-water, glycerol-ethanol, and glycerol-water-ethanol mixtures as a function of solvent composition. The non-linear variation of $1/p$ with reciprocal viscosity observed for eosin and tryptaflavine is explained in terms of a dependence of molar volume on solvent composition assuming spherical symmetry for eosin and ellipsoidal symmetry with an axis ratio of 0,53 for tryptaflavine.

Introduction

Rotational depolarization of fluorescence is observed as a viscosity (η) and temperature (T) dependence of the degree of polarization (p) in dilute viscous solutions [1—3]. The decrease of p with increasing T/η is ascribed to an increase in the thermal rotation of fluorescing particles [1,4—11]. For excitation by linearly polarised light, the degree of polarization of fluorescence emitted by spherically symmetrical species is given by

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{RT\tau}{V\eta} \right) \quad (1)$$

where p_0 , V and τ denote the fundamental polarization, the molar volume of the solute together with the solvate shell and the mean lifetime of the excited state, respectively.

The non-linear dependence of $1/p$ on $1/\eta$ observed for several systems [12—16] has been attributed either to the asphericity of the luminescent particles, or the invalidity of the laws of Brownian rotation at low viscosity or solvation effects. If torsional vibrations of the molecules are taken into account the appropriate form of Eq. (1) becomes [17]¹

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2a}{\eta} \right) \right] \left(1 + \frac{RT\tau}{V\eta} \right), \quad (2)$$

where $a \geq 0$ is a constant to be fitted to the experimental curves.

¹ In [17] Eq. (2) is given in terms of emission anisotropy $r = 2p/(3-p)$ in form of $1/r = (1 + RT\tau/V\eta)(r_0 - a/\eta)$.

Though several theories have been developed for the rotational depolarization of fluorescence of ellipsoid-molecules [10, 18], an expression containing a minimum number of parameters and claimed to be of general validity is given only in [16]. When the transition moments of absorption and emission are parallel and the moments lie in the symmetry axis of the luminescent particle

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) (1 + 6D_x\tau), \quad (3)$$

where $D_x \equiv RT\Phi_x(\gamma)/8V\eta$, and $\Phi_x(\gamma)$, a shape factor, is a given function of $\gamma \equiv b/a$ (b and a denote the axes of the ellipsoid). If the transition moments are perpendicular to the symmetry axis of the luminescent particle

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \frac{20}{\frac{3}{1+6D_x\tau} + \left[\frac{20}{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}} - 3 \right] \frac{1}{1+2(2D_z+D_x)\tau}}, \quad (4)$$

where $D_z \equiv RT\Phi_z(\gamma)/8V\eta$ and $\Phi_z(\gamma)$ is another shape factor. (For spherical particles $\Phi_x(\gamma) = \Phi_z(\gamma) = 4/3$ and Eq. (4) is identical with Eq. (1)).

A consideration of fluorescence reabsorption and secondary emission effects has led to the relationship [20]

$$P = \frac{P'}{1 - \kappa(1 - 0.6p')} \quad (5)$$

between the true (p) and measured (p') degree of polarization, where $k_L \equiv S/P$, the ratio of the intensities of secondary (S) and primary (P) luminescence, is given as $\kappa = \int_0^\infty \gamma_F(\lambda) f(\lambda) M d\lambda$; $\gamma_F(\lambda)$ and $f(\lambda)$ are the absolute quantum yield and the normalized emission quantum spectrum, and M a function defined in [21]. M depends on the absorption coefficients of the solution. Eq. (1) may be rewritten by means of Eq. (5) to give

$$\frac{1}{P'} = \frac{1}{P_0} \left(1 + \frac{RT\tau}{V\eta} \right) + \left[\frac{0.6\kappa - \frac{1}{3}}{1 - \kappa} \right] \left[\frac{RT\tau}{V\eta} \right], \quad (6)$$

which for $\kappa = 0$ (in the absence of secondary luminescence) is identical with Eq. (1). If, however, $\kappa \neq 0$ and is viscosity dependent (owing to the change in overlap of absorption and emission spectra with the viscosity), the functions $1/p = f(1/\eta)$ and $1/p' = f'(1/\eta)$ may differ considerably [19].

The aim of the present paper is to examine the theories outlined above in their application to experimental results obtained for typical fluorescent solutions.

Experimental

The rotational depolarization of fluorescence of fluorescein, tryptaflavine and eosin in glycerol-water, glycerol-ethanol and glycerol-ethanol-water mixtures has been studied at a dye concentration of 2.10^{-4} mole/l and a temperature of 30.0 ± 0.1 centigrade maintained by a Höppler-ultrathermostat. The purity of the dyestuffs was checked by absorption measurements and by the independence of the peak wavelength emission on exciting wavelength in the region of 275–475 nm; 370–480 nm and 470–515 nm for solutions of fluorescein, tryptaflavine and eosin, respectively. The absorption and emission spectra were recorded on an Optica Milano CF4 spectrophotometer. The photoelectric apparatus used for measuring the degree of polarization and the method of measurements are described in [25]; in all cases practically the whole long wave region of the emission was observed by use of appropriate complementary filters, the excitation wavelengths being 436 nm (for fluorescein) and 500 nm. The layer thickness of the samples was 0.633 cm and viscosities were measured using a Höppler-viscosimeter. The solutions of fluorescein, tryptaflavine and eosin contained 1 per cent NaCH, 2 per cent acetic acid and 5.10^{-3} mole/l NaCH, respectively. True degrees of polarization were obtained from Eq. (5).

Results and Discussion

As shown in Fig. 1, $1/p$ varies linearly with $1/\eta$ in accordance with Eq. (1) for the solutions of fluorescein examined; deviations from linearity reported by various authors are attributed to the neglected effects of secondary luminescence [19]. For this solute the application of Eq. (2) requires that $a=0$, i.e. the depolarising effect of torsional vibrations is negligible, moreover it is not necessary to invoke

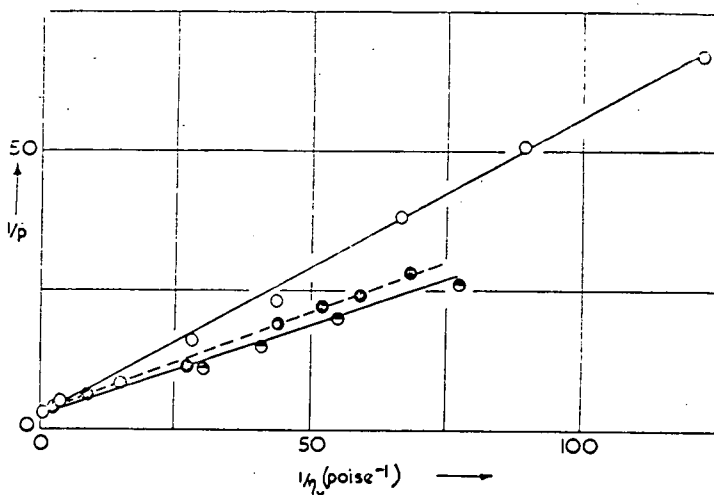


Fig. 1. Rotational depolarization of fluorescence of fluorescein in glycerol-water (○), glycerol-ethanol (●) and glycerol-ethanol-water (◐) mixtures. Solid line calculated from Eq. (3)

solute hydration previously introduced to account for the non-linear variation of $1/p$ with $1/\eta$ [13].

The non-linear dependence of $1/p$ on, $1/\eta$ shown in Fig. 2, for eosin may be attributed either to a dependence of τ (due to O_2 quenching) or of V on solvent composition. If the variation of τ with viscosity is expressed by [24]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{8RT[O_2]}{3000\eta} \quad (7)$$

where τ_0 is the lifetime of the unquenched excited molecule. The concentration of dissolved oxygen $[O_2]$ required to account for the magnitude of the observed effects is $\sim 10^{-1}$ M which exceeds by far the equilibrium concentration of $\sim 10^{-3}$ M reported for air-saturated ethanol in this temperature region; moreover it was found that the intensity of fluorescence of both eosin and trypanflavine in outgassed ethanolic solutions was reduced by less than 10 per cent when these solutions were saturated with air.

The molar volume V of the solute in solution is given by [23]

$$V = Cw + V_s, \quad (8)$$

where w and V_s denote the molar volume of solvent and solid solute, respectively, and the constant C has a value of 16.9 in the system examined. With a molecular weight of 648 and a density of 2.2 g/cm³ measured picnometrically for a chloro-

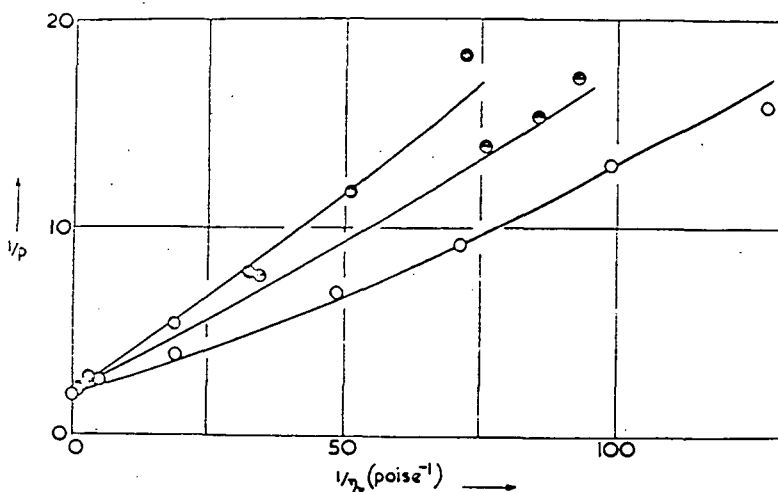


Fig. 2. Rotational depolarization of fluorescence of eosin in glycerol-water (○), glycerol-ethanol (●) and glycerol-ethanol-water (◐) mixtures. Solid line calculated from Eq. (3)

benzene suspension, $V_s = 295$ cm³ for eosin. Values of V computed from (8) are substituted in Eq. (1) to obtain the solid curves drawn in Fig. 2.

Values of τ of 4.0×10^{-9} s and 3.6×10^{-9} s have been reported for trypanflavine dissolved in water and glycerol, respectively [22], and quenching by dissolved air

reduces the fluorescence intensity of an ethanolic solution by less than 10 per cent. This solvent dependence of τ is insufficient to account quantitatively for the non-linear dependence of $1/p$ on $1/\eta$ shown for tryptaflavine in Fig. 3. The solid curves drawn in this Figure are in accordance with Eq. (3) with $\Phi_x(\gamma)=1,2$ and values of V obtained from equation (8) with $V_s=185 \text{ cm}^3$ satisfactorily express the observed viscosity dependence of $1/p$.

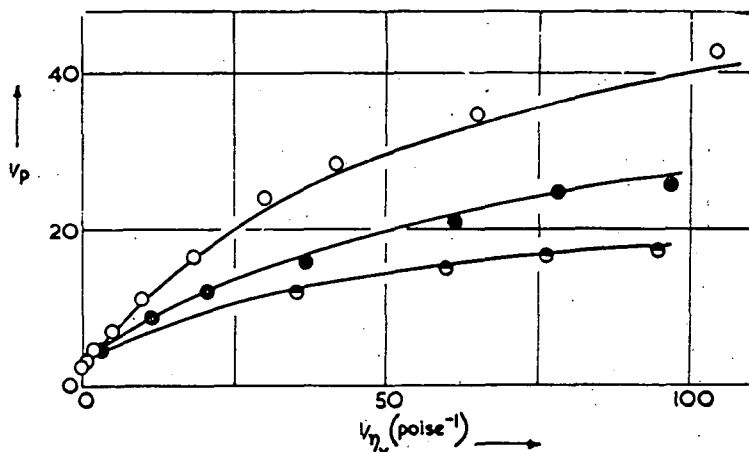


Fig. 3. Rotational depolarization of fluorescence of tryptaflavine in glycerol-water (o), glycerol-ethanol (●) and glycerol-ethanol-water (◐) mixtures. Solid line calculated from Eq. (3)

Under the conditions of excitation and emission involved, the same electronic levels for the ions examined and Eq. (3) should be valid; this is confirmed by the data plotted in Figs. (4–6), where the solid lines are drawn according to Eq. (3)

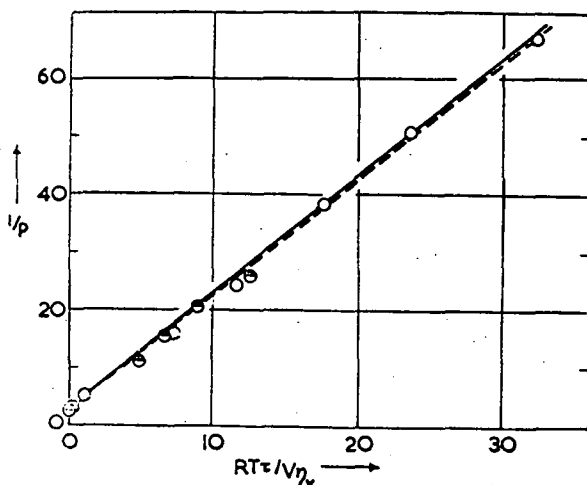


Fig. 4. The validity of Eq. (3) for fluorescein. Solid line calculated from Eq. (3), with $1/p_0=2,262$; $\Phi_x(\gamma)=1,33$; $\tau=5,05 \text{ ns}$, $V=479 \text{ cm}^3$ (for glycerol-water mixtures), $\tau=4,48 \text{ ns}$, $V=780 \text{ cm}^3$ (for glycerol-ethanol-mixtures). Broken line is least square's plot of experimental data

with $\Phi_x(\gamma)=1,33$ for fluorescein and eosin and $\Phi_x(\gamma)=1,2$ for tryptaflavine, and the broken lines represent least square plots of the experimental points. Since $\Phi_x(\gamma)=1,33$ corresponds to $\gamma=1$, fluorescein and eosin exhibit spherical symmetry with respect to rotational depolarization of fluorescence. In the case of tryptaflavine on the other hand, the value of $\gamma=0,53$ (or $1,90$) corresponding to $\Phi_x(\gamma)=1,20$ [16] is close to that expected for an ellipsoid of axes $9,5 \text{ \AA}$ and $5,2 \text{ \AA}$

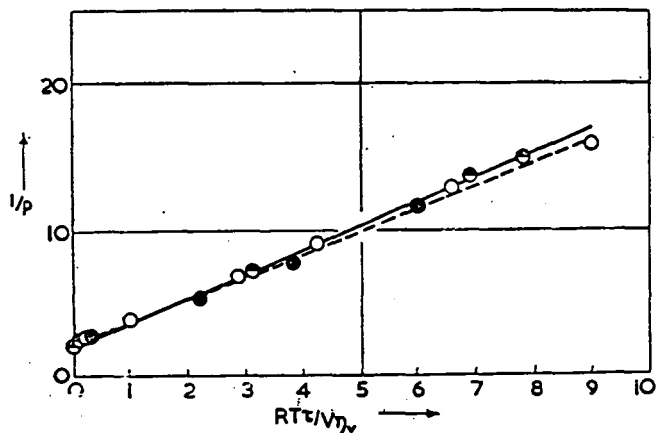


Fig. 5. The validity of Eq. (3) for cosine. Solid line calculated from Eq. (3), with $1/p_0=2,04$; $\Phi_x(\gamma)=1,33$; $\tau=4,7 \text{ ns}$; V calculated from (8). Broken line is least square's plot of experimental data

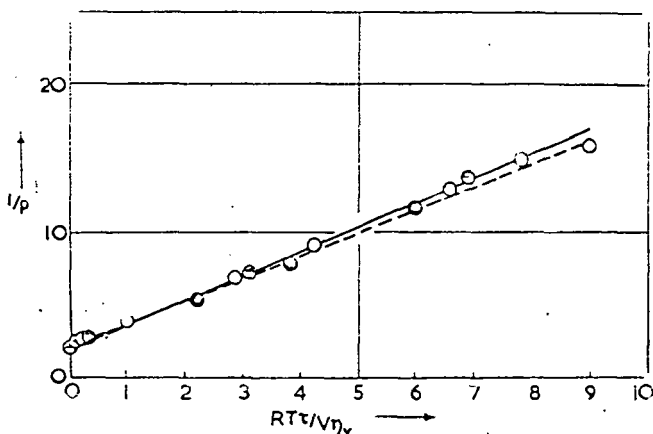


Fig. 6. The validity of Eq. (3) for tryptaflavine. Solid line calculated, from Eq. (3) with $1/p_0=2,15$; $\Phi_x(\gamma)=0,53$; $\tau=3,91 \text{ ns}$, V from (8). Broken line is least square's plot of experimental data

obtained from a model of this cation [26]; it is not possible, however, to correlate the transition moment with a particular molecular axis from such measurements since $\Phi_x(\gamma)$ has the same value for a long or a short axis polarized transition.

* * *

The authors would like to thank Professor A. BUDÓ for his interest and valuable discussions.

References

- [1] S. I. Vavilov, V. L. Levshin: *Z. Phys.*, **16** (1923) 135.
- [2] V. L. Levshin: *Z. Phys.* **26** (1924) 274.
- [3] V. L. Levshin: *Z. Phys.* **34** (1925) 330.
- [4] V. L. Levshin: *Z. Phys.* **32** (1925) 307.
- [5] F. Perrin: *Compt. Rend.* **178** (1924) 2978; **180** (1925) 581; **181** (1925) 514; **182** (1926) 219.
- [6] V. L. Levshin: *J. Phys. USSR* **1** (1939) 216.
- [7] V. L. Levshin: *Photoluminescence of Liquid and Solid Materials*, Moscow-Leningrad, 1951 (in Russian).
- [8] F. Perrin: *J. Phys. Rad.* **7** (1926) 390.
- [9] F. Perrin: *Ann. Physique* **12** (1929) 169.
- [10] F. Perrin: *J. Phys. Rad.* **5** (1934) 497; **7** (1936) 1.
- [11] F. Perrin: *Acta Physica Polonica* **5** (1936) 335.
- [12] P. Pringsheim: *Fluorescence and Phosphorescence*, New York, 1949.
- [13] R. Bauer, T. Szczurek: *Acta Phys. Polonica* **22** (1962) 29.
- [14] P. P. Feofilov, B. T. Schvesnikov: *J. Phys. USSR* **3** (1940).
- [15] G. Weber: *J. Amer. Chem. Soc.* **47** (1950) 114.
- [16] R. Memming: *Z. Phys. Chem.* **28** (1961) 168.
- [17] A. Jabłoński: *Bull. Acad. Pol. Sci.* **8** (1960) 655.
- [18] G. Weber: *Biochem. J.* **51** (1952) 145.
- [19] L. Gáti, L. Szalay: *Acta Phys. Chem. Szeged*, **4** (1958) 90.
- [20] A. Budó, I. Ketskeméty: *Acta Phys. Hung.* **14** (1962) 167.
- [21] A. Budó, I. Ketskeméty: *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 595; *Z. Naturf.* **12a** (1957) 673. *Acta Phys. Hung.* **7** (1957) 207.
- [22] L. Szalay, E. Tombácz: *Acta Phys. Hung.* **16**, (1964) 367.
- [23] M. S. Marínescu: *J. Chim. Phys.* **24** (1927).
- [24] E. J. Bowen: *Trans. Faraday Soc.* **50** (1954) 97.
- [25] I. Ketskeméty, L. Gargya, E. Salkovits: *Acta Phys. Chem. Szeged* **3** (1957) 16. I. Ketskeméty, L. Szalay: *Acta Phys. Hung.* **5** (1955) 305.
- [26] W. Hückel: *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig 1954. Bd. 2. p. 446.

РОТАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ

Л. Салаи и Л. Визе

Измерялось степень поляризации флуоресценции триптофлавина, эозина и флуоресценина в зависимости от состава растворителя в смесях глицерин-вода, глицерин-спирт и глицерин-вода-спирт. Отсутствие линейного изменения обратного значения степени поляризации от обратного значения вязкости объясняется тем, что молекулярный объем со сольватной оболочкой флуоресценцирующих молекул зависит от состава растворителя. Форма частицы эозина сферическая, а триптофлавина эллипсоид с отношением осей 0,53.

ВЛИЯНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ НА ХОД СПЕКТРА КВАНТОВОГО ВЫХОДА РАСТВОРОВ

Л. КОЗМА, Е. ФАРКАШ, М. ФЕКЕТЕ

Кафедра Экспериментальной Физики Университета
им. Атилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в Редакцию 10 мая 1970 г.)

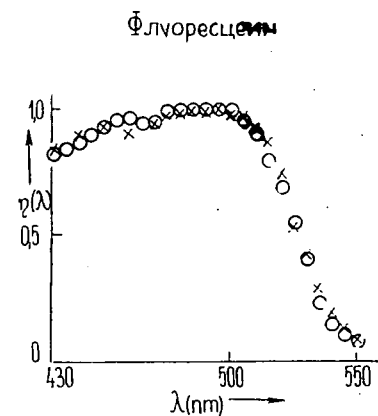
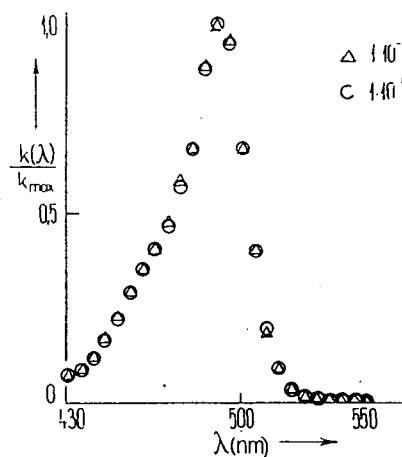
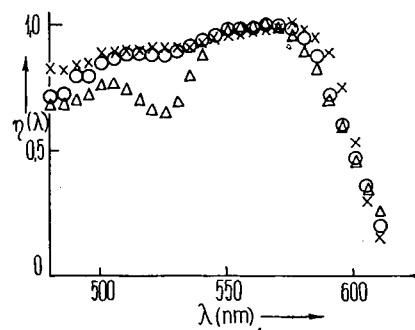
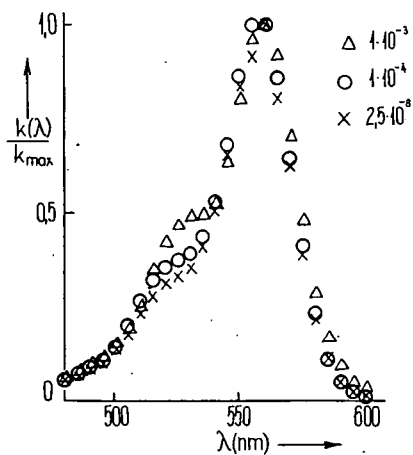
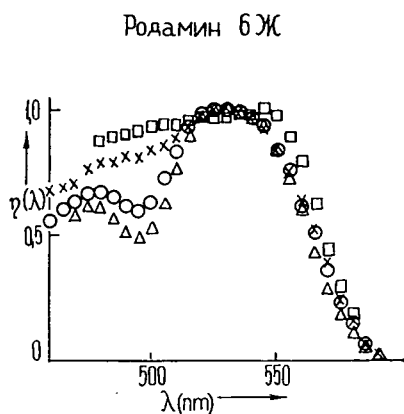
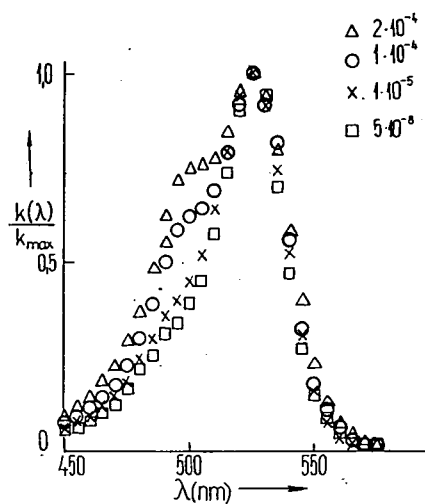
По мнению многих авторов [1] падение квантового выхода в антистоксовой области вызвано поглощением нефлуоресцирующих димеров, находящихся в растворе. Другие исследования [2] показывают, что антистоксовое падение выхода связано внутримолекулярными процессами. Для выяснения двух противоположных выводов, обратно к ранним стремлениям, является целесообразным исследовать растворы содержащие значительное количество димеров. Спектры поглощения показывают изменение степени димеризации, и в то же время можно исследовать изменение хода спектра квантового выхода.

Используя методы описанные в работах [3] и [4], определили спектры квантового выхода и поглощения сильно димеризующих водных растворов родамин В и родамин 6Ж, а также водного раствора флуоресцеина у которого димеры образуются слабо. Концентрация красителей изменялась на пять поря-

Вещество и растворитель	Концентрация красителей (моль/л)	Способы наблюдение
Родамин 6Ж вода	$5 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	Монокроматор $\lambda = 630\text{нм}$ RG-1 (Schott)
Родамин В вода, 6% CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$	Монокроматор $\lambda = 660\text{нм}$ RG-2 (Schott)
Флуоресцеин вода, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaOH	$1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$	Монокроматор $\lambda = 660\text{нм}$ RG-1 (Schott)

док, сильно меняя с этим и степень димеризации. Данные, относящиеся к составу растворов и к условиям эксперимента приведены в таблице 1.

На рисунках 1а и 1б изображены спектры поглощения $k(\lambda)$ и квантового выхода $\eta(\lambda)$, полученные нами. Увеличение концентрации красителей у рас-



творов родамина 6Ж и родамина В вследствие димеризаций вызывает значительное изменение в спектрах поглощения. Изменение концентрации флуоресцеина на несколько порядков — в том интервале, где сильная димеризация наблюдается у родаминов (10^{-4} — 10^{-3} моль/л) — не изменяет ход спектра поглощения, т. е. димеры не образуются. На рисунке видно, что поглощение димеров сильно влияет на ход $\eta(\lambda)$ в стоксовой области возбуждения, в то же время в антистоксовой области ход кривых не изменяется. У флуоресцеина с увеличением концентрации спектр не деформируется.

На основе экспериментальных результатов можно сделать вывод, что антистоксовое падение квантового выхода нельзя объяснить поглощением димеров, так как в наших опытах при сильной димеризации уменьшение квантового выхода в стоксовой области значительно больше чем в антистоксовой области. Итак, если антистоксовое падение выхода вызвалось бы димерами, тогда ход кривых $\eta(\lambda)$ и в стоксовой области должен был бы изменяться. При очень низких концентрациях красителей (10^{-8} моль/л) ростом длины волны быстро падает выход хотя — как из спектров поглощения видно —, в них димеры практически не существуют. Наши результаты показывают, что ход кривых $\eta(\lambda)$ определяется внутримолекулярными процессами и не поглощением димеров.

Авторы выражают благодарность профессору И. Кечкемети, директору Института Экспериментальной Физики за постоянное внимание и полезные советы во время работы.

EINFLUSS DER DIMERISATION AUF DEN VERLAUF DER QUANTENAUSBEUTEFUNKTION VON FLUORESZIERENDEN LÖSUNGEN

L. Kozma, E. Farkas, M. Fekete

Es wurde die Abhängigkeit des Verlaufes der Quantenausbeutefunktion von der Farbstoffkonzentration bei Lösungen von stark dimerisierenden Lösungen untersucht. Die Resultate zeigen, daß der antistokesche Abfall der Ausbeutefunktion nicht auf die Lichtabsorption der Dimere zurückgeführt werden kann.

Литература

- [1] *Sevchenko, A. N., E. K. Kruglik*: Proc. Internat. Conf. Luminescence 1966, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968, p. 254;
Н. А. Борисевич: Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Изд. «Наука и техника» Минск, 1967.
- [2] *Козма, Л., Я. Хевеши*: Опт. и спектр., 20, 650, 1966; *Л. Козма*: Канд. дисс., Серед, 1968.
- [3] *Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1961).
- [4] *Ketskeméty, I., L. Kozma*: Acta Phys. Hung. (в печать)

EINIGE NEUE RESULTATE BEZÜGLICH DER MAGNETISCHEN DEFOKUSIERUNG VON SEKUNDÄRELEKTRONENVERVIELFACHERN

Von

L. SZÖLLÖSY und T. SZÖRÉNYI

Institut für Experimentalphysik der Attila-József-Universität
Szeged

(Eingegangen am 1 Mai, 1970)

Es wird die Wirkung der Polarität und Lage des magnetischen Feldes auf den Dunkelstrom, das Dunkelgeräusch, den Signalstrom, das Signal/Geräusch-Verhältnis und auf die spektrale Empfindlichkeit der Sekundärelektronenvervielfacher untersucht. Aus den Resultaten ergibt sich, daß durch eine der Aufgabe entsprechende Einstellung der Lage des Magneten eine gesteigerte Rot- bzw. Blauempfindlichkeit bzw. ein minimaler Dunkelstrom erreicht werden kann.

Die kommerziell verbreiteten, auch im roten Spektralgebiet hochempfindlichen (200 $\mu\text{A/lumen}$) Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit Endfenster haben im allgemeinen eine große Kathodenfläche. Ihre Verwendbarkeit wird durch den Wert des Dunkelstromes bzw. des Dunkelgeräusches begrenzt, deren bedeutender Anteil von der Kathode stammt. Bei gewissen Meßaufgaben ist es nicht möglich oder nicht üblich, die ganze Kathodenfläche zu belichten. In solchen Fällen kann der Dunkelstrom bzw. das Dunkelgeräusch bedeutend vermindert werden, wenn die weitere Vervielfachung der von der „ungebrauchten“ Kathodenfläche stammenden Elektronen verhindert wird. Dies läßt sich durch Anwendung magnetischer oder elektrischer Felder erreichen.

Mit der Untersuchung dieses, als magnetische Defokussierung bekannten Verfahrens befaßten sich nach den ersten Berichten von G. FARKAS und P. VARGA [1, 2] mehrere Verfasser [3—7]. Die Untersuchungen umfaßten die Wirkung der magnetischen Defokussierung auf den Dunkelstrom, das Dunkelgeräusch, den Signalstrom und das Signal/Geräusch-Verhältnis. Es wurde auch die Wirkung der Divergenz und der Polarität des magnetischen Feldes untersucht.

Unsere Messungen bezüglich der magnetischen Defokussierung an Sekundärelektronenvervielfachern Typ EMI 9558 haben einerseits die günstigen Erfahrungen bezüglich der Herabsetzung des Dunkelstromes bekräftigt, andererseits Daten über die Abhängigkeit des Dunkelstromes, des Dunkelgeräusches, des Signalstromes, im allgemeinen des Signal/Geräusch-Verhältnisses von der Lage des Defokussierungsmagneten zwischen Kathode und Dynode und seiner Polarität sowie über die Wirkung der Defokussierung auf die spektrale Empfindlichkeit des SEV geliefert.

Versuchseinrichtung

Bei der in der Fig. 1 dargestellten Versuchseinrichtung kann der permanente Magnet *M* mittels eines Schraubengewindes von 1 mm Ganghöhe in eine beliebige Lage zwischen der Kathode und der ersten Dynode eingestellt werden. Im Inneren einer mit einem gleichen Gewinde versehenen Weicheisenschraubenspindel *S* befindet sich der mit einem Kupfermantel versehene Lichtleiter *L*.

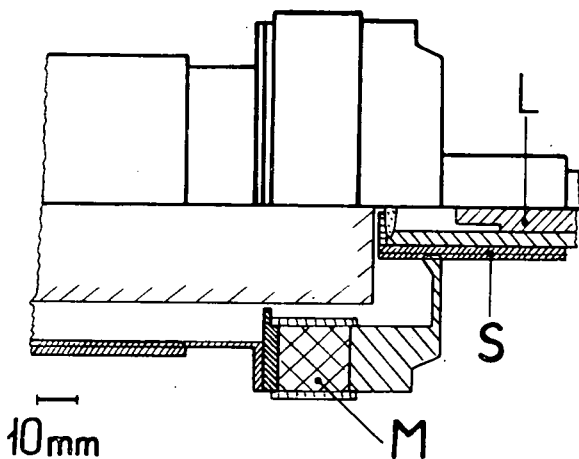


Fig. 1

Die magnetische Feldstärke betrug am Rande der Schraubenspindel 260 G. Die Kathodenfläche wurde durch eine im Abstand von 1 mm angebrachte Blende von 2 mm Durchmesser mit einem parallelen Lichtbündel belichtet. Der Lichtleiter war am Ausgangspalt eines Monochromators Typ SPM-2 angeschlossen. Als Lichtquelle diente eine mit konstanter Stromstärke gespeiste Wolframspaltlampe von 12 V 30 W. Die angewandte Verteilerkette

war die von der Fabrik empfohlene. Ihre einzelne Glieder hatten einen Widerstand von 100 k Ω , mit einer Zener-Diode Typ KS-150 zwischen der Kathode und der ersten Dynode. Der Strom des SEV wurde mit einem Kompensationsschreiber Typ G1B1 registriert. Bei der Messung von Stromstärken kleiner als 10^{-11} A war ein Gleichstromverstärker zwischen dem SEV und dem Kompensationsschreiber angebracht.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, nachdem der SEV mindestens 24 Stunden lang im Dunkel gehalten wurde, um die Dunkelstrommessungen möglichst im Gleichgewichtszustand durchführen zu können.

Resultate

Die Abhängigkeit des Dunkelstromes und des Signalstromes von der Lage des Magneten zeigt Fig. 2. Die Abhängigkeit des Dunkelstromes (ursprünglich 6,1 nA) von der Lage des Magneten ist für alle Spannungen — 800, 900, ... 1300 V — dieselbe. Die Untersuchungen von W. KNIGHT und Mitarbeitern [4] betonten die Rolle der Polarität. In Fig. 2 ist auch die Wirkung der Polarität dargestellt; die Polarität der Spindel ist mit N bzw. S bezeichnet. In Übereinstimmung mit [4] erweist sich hinsichtlich der Verringerung des Dunkelstromes die Polarität N wirksamer. Der Maximalwert des Signalstromes bei Polarität N beträgt etwa 110% des ohne Defokussierung erhaltenen Wertes von 9,7 nA; bei Polarität S ist der Signalstrom bedeutend geringer. Das Dunkelgeräusch beträgt im Falle N durchschnittlich 1/20,

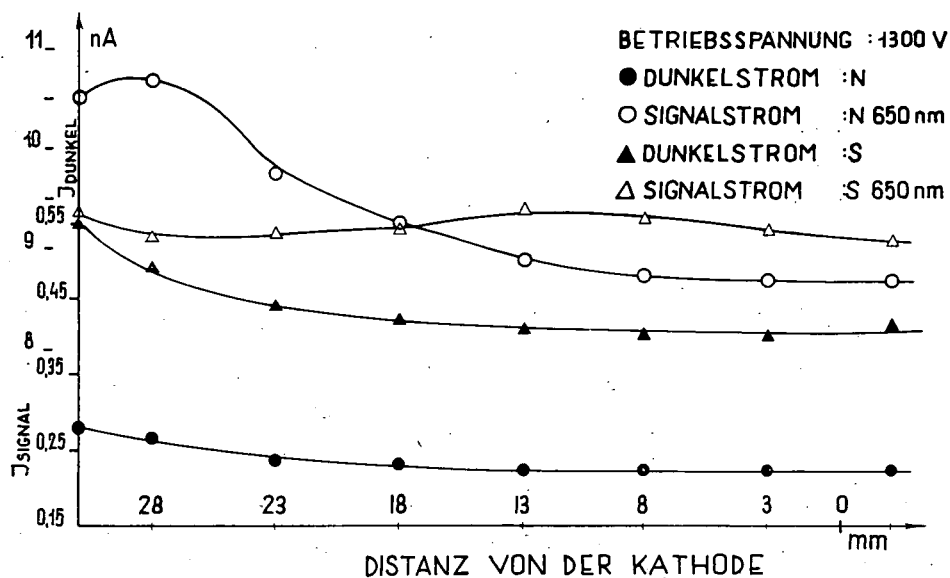


Fig. 2

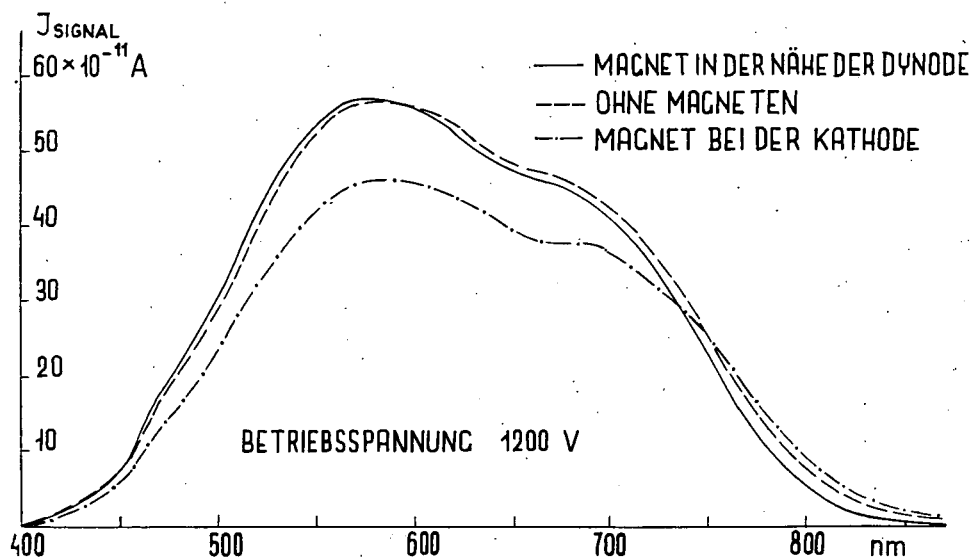


Fig. 3

im Falle S durchschnittlich $1/10$ des ursprünglichen, folglich erscheint die Anwendung der Polarität N vorteilhafter.

Der Signalstrom wurde sowohl mit als ohne Magneten mit konstanter Lichtintensität bei 500 bzw. 650 nm Wellenlänge gemessen. Es zeigte sich, daß der Quotient der beiden Signalwerte bei verschiedener Einstellung des Defokussierungsmagneten nicht gleich ist. Das weist darauf hin, daß das magnetische Feld auch in der spektralen Empfindlichkeit des SEV Änderungen hervorruft. Deshalb wurde der Signalstrom des SEV im Spektralbereich von 400—900 nm bei sorgfältiger Stabilisierung der Glühlampe untersucht. Einige Ergebnisse der Messungen sind in Fig 3. dargestellt. Die spektrale Empfindlichkeit erscheint bei der Lage des Magneten in der Nähe der Dynode gegen das blaue, in der Nähe der Kathode gegen das rote Wellenlängengebiet verschoben. Obwohl der absolute Wert des Signalstromes mit dem Magneten in der Nähe der Kathode im allgemeinen bedeutend geringer ist als ohne Defokussierung, ist es im roten Spektralgebiet — etwa von 750 nm an — doch vorteilhafter, mit dem Magneten in der Nähe der Kathode zu arbeiten, da die Empfindlichkeit hier erheblich höher ist. Das Signal/Geräusch-Verhältnis zeigt, in Abhängigkeit vom Spektralgebiet, zwei- bis dreimal günstigere Werte.

Die erhaltene Resultate wurden mit einem anderen SEV des gleichen Typs kontrolliert.

Zusammenfassung

Die magnetische Defokussierung erweist sich als ein geeignetes Verfahren zur Verringerung des Dunkelstromes und Dunkelgeräusches und zur Verbesserung des Signal/Geräusch-Verhältnisses der Elektronenvervielfacher. Die Polarität und die Lage des magnetischen Feldes mit Bezug auf den SEV beeinflusst auch die spektrale Empfindlichkeit. Aus den Resultaten ergibt sich, daß durch eine der Aufgabe entsprechende Einstellung der Lage des Magneten eine gesteigerte Rot- bzw. Blauempfindlichkeit bzw. ein minimaler Dunkelstrom erreicht werden kann. Es ist zu bemerken, daß die Anwendbarkeit der magnetischen Defokussierung davon Abhängig ist, daß der zu untersuchende Lichtstrom auf eine sehr kleine Fläche der Kathode abgebildet wird, was sich durch eine entsprechende optische Anordnung erreichen läßt [7]. Dies bedeutet aber, daß gleichzeitig die zulässige Anodenbelastung der SEV um mehrere Größenordnungen verringert wird, und die Anwendung der Defokussierung die Empfindlichkeit der kleinen belichteten Kathodenfläche durch Konzentration der sonstüblichen Intensitäten dauernd beeinträchtigen kann.

* * *

Die Verfasser wünschen dem Leiter der Forschungsgruppe, Herrn Professor Dr. I. KETSKE MÉTY für sein Interesse und Kollegen K. SZANKA für seine wertvolle Hilfe während der Untersuchungen ihren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Literatur

- [1] *Farkas, G., P. Varga*: KFKI Közl. 7, 248 (1959).
- [2] *Farkas, G., P. Varga*: J. Sci. Instrum. 41. 704 (1964).
- [3] *Sharpe, J.*: Dark Current in Photomultiplier Tubes, EMI Document Ref. No. CP5475 (1964).
- [4] *Knight, W., Y. Kohanzadeh, G. Lengyel*: Appl. Optics, 7. 1115 (1968).
- [5] *Lelle, W.*: Exper. Tech. Phys. 17. 227 (1969).
- [6] *Frommhold, L., W. A. Feibelman*: J. Sci. Instrum. 44. 182 (1967).
- [7] *Topp, J. A., H. W. Schrötter, H. Hacker, J. Brandmüller*: Rev. Sci. Instrum. 40. 1164 (1969).

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ОТНОСЯЩИЕСЯ К МАГНИТНОЙ ДЕФОКУСИРОВКЕ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ

Л. Сёллёши и Т. Сёренс

Рассматривается влияние полярности и положения магнитного поля на темновой ток, темновой шум, сигнал, отношение сигнал/шум и спектральную чувствительность фотоумножителей. Результаты показывают, что если положение магнитного поля правильно подобрано, тогда можно увеличить чувствительность в красной или синей областях спектра, и темновой ток будет минимальным.

SOME COMMENTS ON THEORIES CONCERNING THE CONNECTIONS BETWEEN TRUE (BULK) ABSORPTION AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA OF POWDERED SOLIDS

Part I. On Bodó's theory

By

B. KARVALY

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received May 10, 1970)

The purpose of this work was to study in detail the characteristic features of different theories on the connections between the true (bulk) absorption and diffuse reflectance spectra, with special regard to the role of the parameters used. On this behalf, the functions $R_{\infty} = R_{\infty}(kl)$ were calculated on the basis of the most important theories and the numerical data obtained were analysed with graphical methods. The results of the analysis give useful information from metrological points of view, and, on the other hand, may serve as a useful guide for further experimental work.

The present paper, after an introduction giving a short review of the problems with regard to the sources of errors, deals chiefly with Bodó's theory; considerations on other theories are to be treated in subsequent papers.

Introduction

Researches on the optical properties of powdered solids are of special interest both from a purely scientific and from an industrial point of view. Though numerous investigations in this field have been made in the last two decades, a satisfactory settling of emerging problems or at least promising perspectives for their solution are still to be expected. Researches yielding quantitative results are relatively few and most of the models describing the propagation of radiation in powdered disperse media do not seem to have been elaborated with regard to all possible consequences.

Here we have in mind, in the first place, the models leading to an estimate for the absorption coefficient, such as those used in Bodó's [1], [2], Johnson's [3], Antonov-Romanovsky's [4] Girin and Stepanov's [5] and Melamed's [6] theories. It is indiscutable that the problem is very complex and difficult to approach; nevertheless we think that the available theories still offer possibilities which have not been fully exhausted. Namely, to our knowledge, neither of the six models published in the last fifteen years had been subjected to detailed and extensive theoretical and experimental examinations; only Bodó attempted, in some later publications [7], [8], at studying the structure of powder layers. Thus not only a deeper analysis of some models seems to be wanting but we also have to dispense with comparative

researches concerning their mutual connections. It was only recently that results aiming at a partial filling of this gap were published [9], [10], [11].

In the last years systematical researches were begun in our institute, in order to elucidate the connections between the different theories, their limits of validity, the possibilities of their application and, last but not least, to find the most expedient ways of further development. An account of the first results was given in some papers [11], [12], [3], and further contributions to this problem shall be published shortly.

The problems to be discussed

On the basis of our foregoing results [10—13] and in view of a more detailed approach to the problems, it seemed necessary to examine more exactly which of the models would appear as best founded from a physical point of view, which model would offer perspectives for essential development and in what directions further theoretical and experimental investigations were to be made.

In this and some following articles we wish to examine theoretically the efficiency of the different theories (models) and the effects of the parameters used by different authors (refractive index, reflection coefficient, absorption coefficient and particle size i.e. optical thickness of the powder particles) on diffuse reflectance spectra.

Considering that one of the objects of diffuse reflectance spectroscopy is to determine the true (bulk) absorption coefficient from the diffuse reflectance spectrum of the powder sample, it has to be examined in what degree the errors of measurements will influence the calculated absorption coefficient. As it is difficult to assess the character, importance, magnitude and effect of the different sources of error, it will be necessary to give a short review of the most important points from which they may result.

- a) Systematical errors of the equipments (only approximative exactness of geometry, approximate validity of principles of measurement etc.) can be reduced by relative methods of measurement or by an adequate calibration curve. This is why diffuse reflectance measurements are generally made with relative methods, involving one of the most important sources of error, namely, the irreproducibility and instability (ageing etc.) of the reference standards. One of the most essential and uncontrollable errors in determining the absolute diffuse reflectance seems to be due to the use of data concerning diffuse reflectance of the reference standard to be found in literature. It is well known that the data for absolute diffuse reflectance of smoked MgO , generally used as reference standard, may differ by some percents in the publications of different authors [14—19]. In the ultra-violet region this uncertainty is increased by the dependence of the reflectance of smoked MgO standards on their preceding history [17]. Because of the difficulties mentioned above, the errors in the diffuse reflectance of reference standards may amount to 1—2% in the optimal case, and will by even greater in the ultra-violet. This can be expected to increase the uncertainty of further data (e.g. R_∞).
- b) There exist no well defined methods for preparing the samples, with the exigence of minimizing the errors due to the preparation [10, 13]. Consequently, the reproducibility of the samples used for measurements is relatively low, which may be the source of a further uncertainty of 1—2%.

c) The optimal conditions for applying different theories are not fully cleared up; so we do not dispose of the means necessary for minimizing the errors ensuing from the circumstances mentioned above under a) and b) by choosing an adequate method.

In the present paper we wish to deal first with a detailed analysis of BODÓ's theory. Similar considerations concerning other theories are to be published subsequently.

In BODÓ's theory [1, 2] the reflectance R_∞ of a powder layer of infinite thickness and the optical parameters of material of the powder are connected by the relation

$$R_\infty = \frac{1 + R_1^2 - T_1^2}{2R_1} - \sqrt{\left(\frac{1 + R_1^2 - T_1^2}{2R_1}\right)^2 - 1}, \quad (1)$$

where

$$R_1 = \frac{r[1 + (1 - 2r) \cdot \exp(-2kl)]}{1 - r^2 \cdot \exp(-2kl)}, \quad (2)$$

and

$$T_1 = \frac{(1 - r)^2 \cdot \exp(-kl)}{1 - r^2 \cdot \exp(-2kl)}, \quad (3)$$

are the reflectance and the transmission of a thin powder layer of the thickness of a single particle. Here r means the surface reflection coefficient of the thin powder layer, k the absorption coefficient of the material, and l particle size. We wish now to discuss the relations (1) to (3) in more detail. To this purpose we have computed the functions $R_\infty = R_\infty(r, kl)$, $R_1 = R_1(r, kl)$ and $T_1 = T_1(r, kl)$ for values of r most important for solids¹, i.e. for $0,017 \leq r < 0,25$, between the limits $10^{-5} \leq kl \leq 10$. A graphical analysis of the numerical data permitted to draw important conclusions.

As shown in an earlier paper [11] the one-particle models differ essentially in the way for deriving R_1 and T_1 , suggested by different authors. Because of the important influence of R_1 and T_1 on the value of R_∞ , and in order to allow a comparison of the assumptions of different authors for these parameters, we give here a short review of the connections and characteristic features of R_1 and T_1 .

As shown in Fig. 1 and Fig. 2, both R_1 and T_1 are rigorously monotonous decreasing functions of the optical thickness. Both curves have asymptotes, namely

$$R_1 = \frac{2r}{1-r} \quad \text{for } kl \rightarrow 0 \quad \text{and} \quad R_1 = r \quad \text{for } kl \rightarrow \infty;$$

similarly

$$T_1 = \frac{1-r}{1+r} \quad \text{for } kl \rightarrow 0 \quad \text{and} \quad T_1 = 0 \quad \text{for } kl \rightarrow \infty.$$

As can be seen from the figure, the dependence of R_∞ on kl is only significant in the interval $10^{-2} \leq kl \leq 1,6$, whereas T_1 significantly depends on kl for $4 \cdot 10^{-3} \leq$

¹ If the parameter r is defined by the relation $r = [(n-1)/(n+1)]^2$, as suggested by ANTONOV-ROMANOVSKY for certain cases, then our considerations will hold for refractive indices $1,3 \leq n < 3$, i.e. for most of the values found in practice.

$\cong kl \cong 4$. The course of the functions R_1 and T_1 presents the essential difference that, with increasing optical thickness T_1 becomes more and more insensitive to changes in the reflection coefficient r (or in the refractive index n), so much that for $kl \cong 4$ the T_1 curves calculated with different reflection coefficients (or refractive indices)

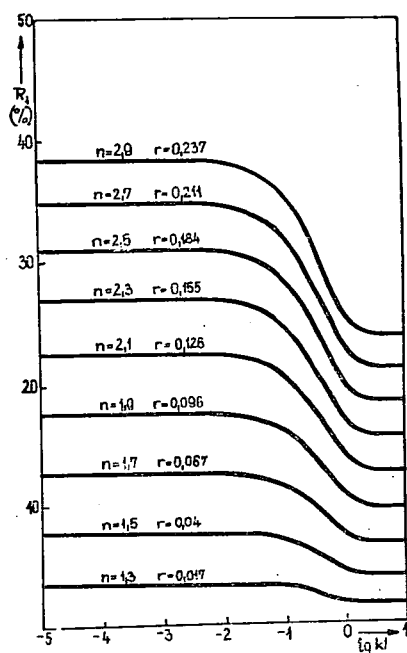


Fig. 1

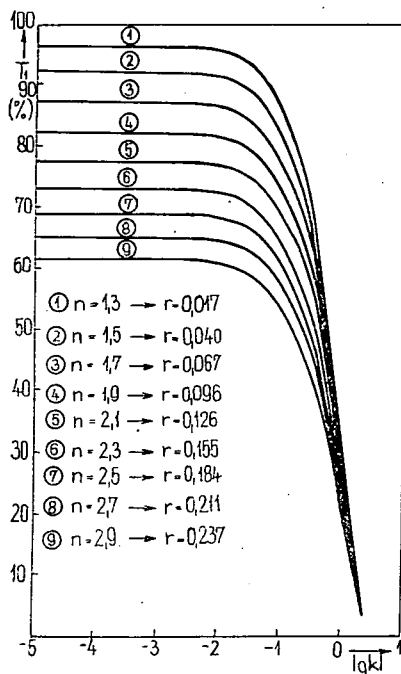


Fig. 2

practically coincide (the resolution of the curves in the diagram cannot be improved even by magnifying this region twenty times), whereas the R_1 curves are well separated for all values of kl .

It is evident from Eqs. (2) and (3) that R_1 and T_1 cannot change independently from each other; there exists a well defined connection between them, which depends only on r (or n), though the analytical form of the function $R_1 = R_1(r, T_1)$ results to be very complicated. However, as it is to see from a graphical plot of this function (Fig. 3) $R_1 = R_1(r, T_1)$ is rigorously monotonous function of T_1 , its course being strongly influenced by r (or n). The points determined by values T_1 and R_1 corresponding to identical values of kl are situated on straight lines in case of low optical thicknesses; for higher values of kl the lines become slightly concave from the right. This shows that for $kl = \text{const.}$, R_1 increases linearly or near linearly with increasing T_1 .

Now, in case of relatively great values of kl (> 0.2), most of the radiation incident on a powder layer considered as of infinite thickness will be absorbed in the uppermost powder layers and thus the role of these layers becomes dominant. This emphasizes the importance of the structure of the surface layers, studied by BODÓ and HANGOS [8]. On the other hand, for $kl > 1 \cdot 10^{-4}$ the accuracy of kl cal-

culated from R_∞ will essentially depend on r (see Eqs. (1) to (3)). The method of determining r suggested by BODÓ is, however, to be considered as problematical from the point of view of metrology. The uncertainty in the measurement of low reflectance is relatively great, and the possibility of fulfilling the condition $kl > 1,6$

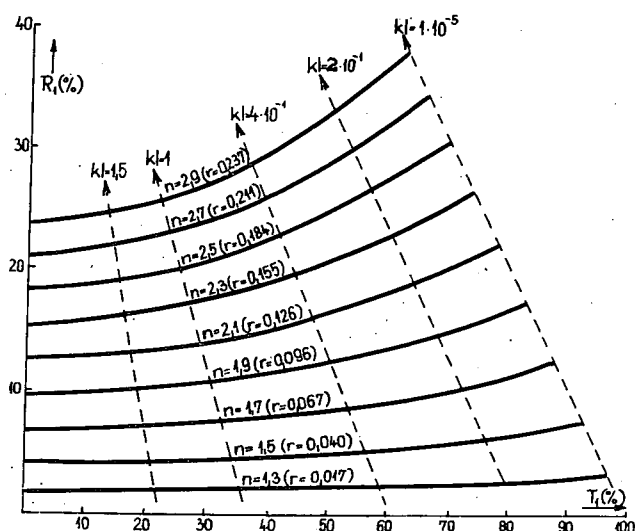


Fig. 3

seems not to be secured in every case. In view of the problems mentioned above and because the optical behaviour of powder layers of finite thickness (e.g. the validity of BODÓ's suppositions for such layers) has not been sufficiently studied, it seems not only useful but also necessary to make further optical investigations on thin powder layers.

The common aim of the theories [1, 2, 3, 4, 5, 6] being the determination of kl (or of k) from the diffuse reflectance R_∞ of a powder layer of infinite thickness, it is necessary to discuss the relation $R_\infty = R_\infty(r, kl)$. The functions $R_\infty = R_\infty(r, kl)$ calculated for different constant values of the parameter r between the limits mentioned above are plotted in Fig. 4 (in view of the wide limits set for kl in our calculations, the abscissa has been plotted on a logarithmical scale). The functions $R_\infty = R_\infty(r, \lg kl)$ are rigorously monotonous functions of $\lg kl$ (and thus of kl), which also have two asymptotes, namely

$$R_\infty = 1 \quad \text{for} \quad kl \rightarrow 0, \quad \text{and} \quad R_\infty = r \quad \text{for} \quad kl \rightarrow \infty.$$

It can be seen from the foregoing and from Fig. 4 that, for $kl \leq 1,6$, we must practically give up estimating the absorption coefficient on the basis of BODÓ's theory, independently from the value of r (or n). The determination of kl has to be restricted to the range of $kl \leq 1,6$. It follows from the course of the curves, that the

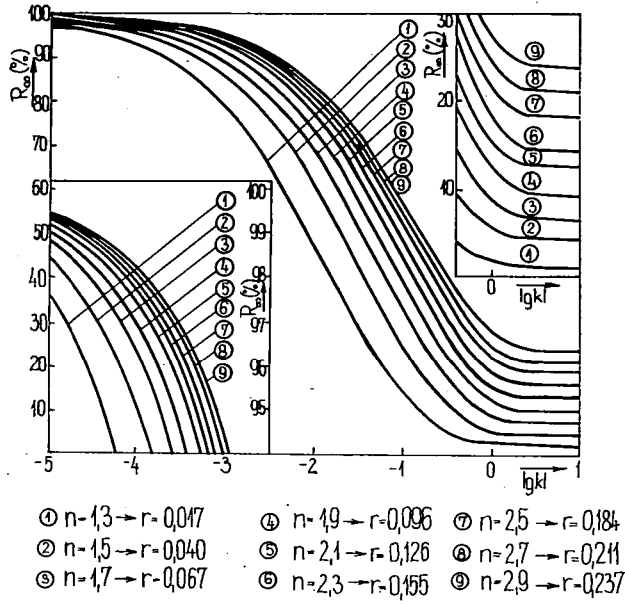


Fig. 4

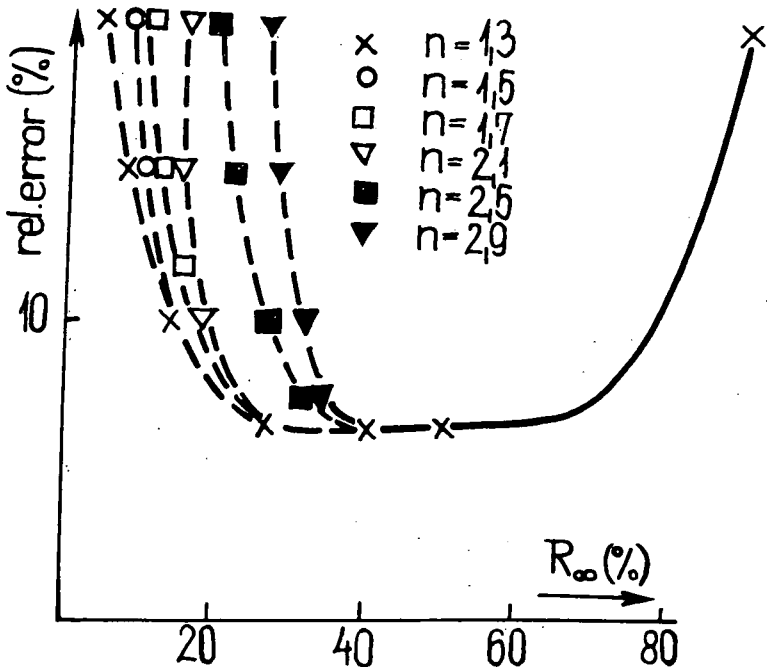


Fig. 5

accuracy of kl for constant values of the parameter r (or n) strongly depends on R_∞ (or on kl). In order to assess the error to be expected, the functions

$$F(R_\infty, r) = \frac{d(\lg kl)}{dR_\infty} \quad \text{and} \quad F(R_\infty, n) = \frac{d(\lg kl)}{dR_\infty}$$

were determined by differentiating the curves of Fig. 4 with a graphical method. The results are shown in Figs. 5 and 6. As could be expected from Fig. 4, the section in which the dependence of R_∞ on $\lg kl$ is linear will be the most favourable from a metrological point of view. This

means that this is the section in which the uncertainty due to errors of measurement will exert the least influence on the values of kl . The branches of the curves left and right of this section (corresponding to sections II and IV in Fig. 4) show an extremely steep rise, therefore the errors caused by inaccurate measurements will have a very strong influence on the values of kl , and thus the reliability of the estimate of kl suddenly decreases in case of particles of relatively high or relatively low optical thickness. The optimal range of measurements in which an error of 1% in the diffuse reflectance R_∞ causes a maximum

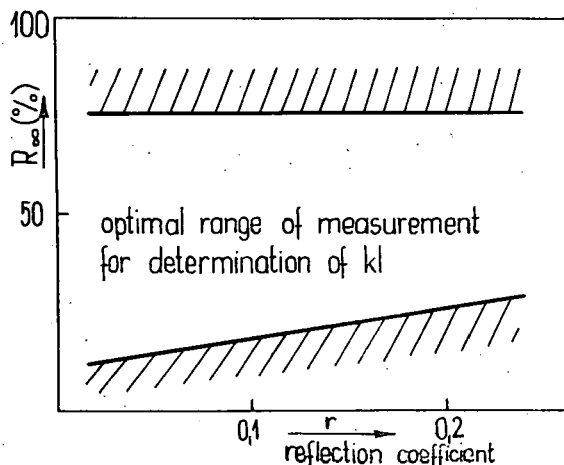


Fig. 6

relative deviation of 8% in kl is shown in Fig. 7 for different values of the reflection coefficient r or of the refractive index n). It can be seen from the figure that, with increasing r (or n), more accurate values of kl can be expected for relatively higher absorption (i.e. for less diffuse reflectance R_∞), whereas in case of lower values of r , estimates of kl for relatively low values of k can be made.

It follows from the above that it is justified to examine the importance, the role and requirements to the accuracy of the parameter r (or n) on the basis of detailed numerical calculations. It is comparatively easy to assess the situation from Fig. 8 in which the diffuse reflectance R_∞ is plotted as a function of r and n , for different constant values of kl .

A striking feature of these curves is the close dependence of their course on the value of kl . If kl is comparatively small, then, in case of refractive indices $n \geq 1.8$ (i.e. reflection coefficients $r > 0.1$) the curves $R_\infty = R_\infty(n, kl)$ for constant values of kl are straight lines nearly parallel to the abscissa, that is, the refractive index (and so the reflection coefficient) will be, in principle, without considerable influence on the diffuse reflectance, provided the diffuse reflectance is relatively high or the optical thickness sufficiently low.

In the region of relatively low refractive indices $n < 1.8$, the role of the refractive index may become more important even for low values of kl , but in the practice of solid state physics such conditions are generally rare.

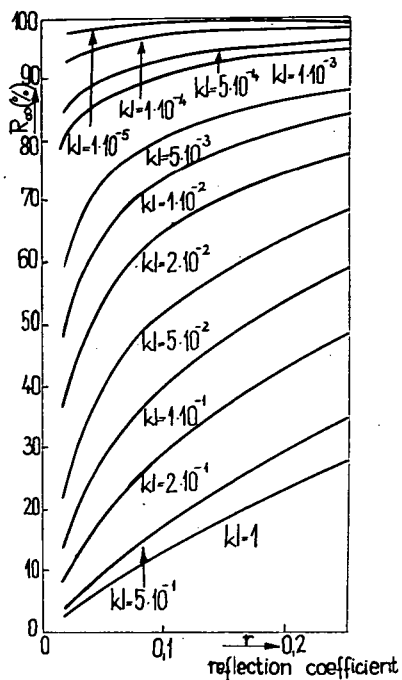


Fig. 7

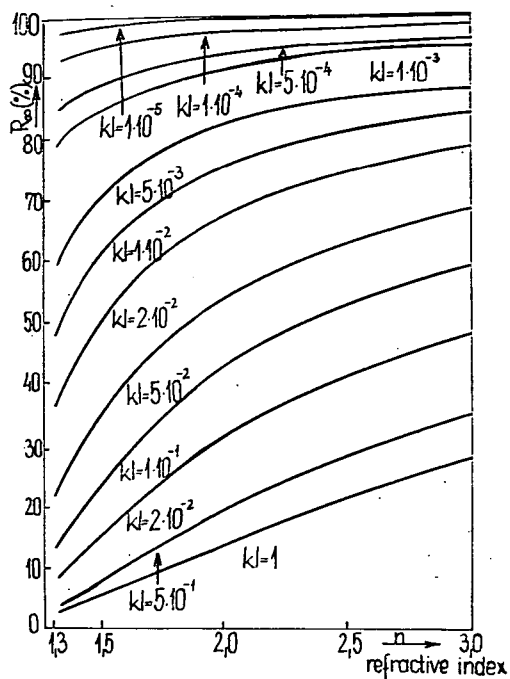


Fig. 8

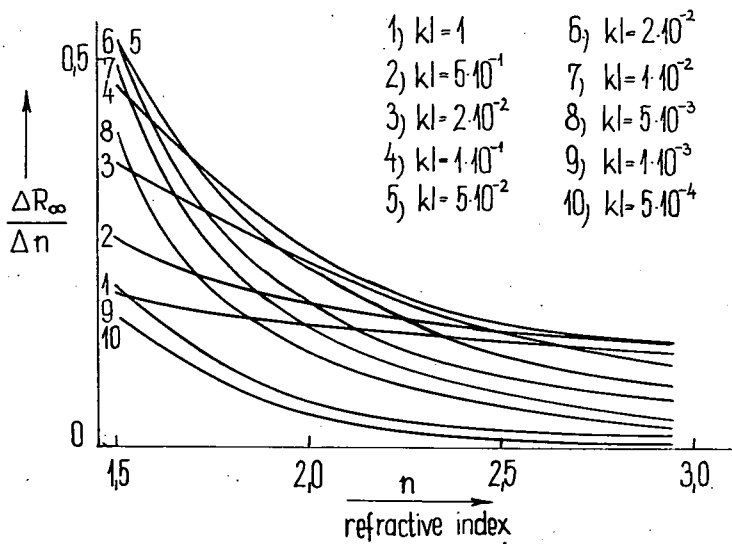


Fig. 9

With increasing optical thickness the functions $R_\infty = R_\infty(r)$ and $R_\infty = R_\infty(n)$ calculated for different constant values of kl , become steeper and steeper, first for lower, then also for higher refractive indices. In extreme cases, as for $kl=1$ the character of the curves also changes, namely, the curves originally concave from below have a point of inflection and gradually become convex from below for higher values of r or n . It results from this changing character of the curves that the influence of the refractive index on the diffuse reflectance spectra cannot be neglected for powders consisting of particles of a certain optical thickness ($kl < 10^{-5}$), and special care is necessary to eliminate the influence of the refractive index in calculating e.g. kl etc. Some orientation for a numerical evaluation of this effect can be found in Figs. 9 and 10, in which the functions $dR_\infty/dn = f(n, kl)$ and $dR_\infty/dn = f(R_\infty)$ are plotted for different constant values of kl . Quite similar curves can be obtained concerning the reflection coefficient r : namely, as it is to easy to see,

$$\frac{dR_\infty}{dr} = \frac{dR_\infty}{dn} \cdot \frac{(n+1)^3}{4(n-1)},$$

which shows that R_∞ reacts to changes in r in the same way as for n , but in consequence of

$$\frac{(n+1)^3}{4(n-1)} > 1,$$

R_∞ is, in principle, much more sensitive to changes in r . This is why it seemed preferable to use the refractive index in our present considerations.

With the aid of Fig. 10 it is possible to determine the optimal ranges of measurements of R_∞ which permit to minimize the errors due to inaccuracies of r or n . According to the figure, the range 30 to 70% results to be most favourable; this, however, overlaps only partly the region $0,25 \leq R_\infty \leq 0,75$ considered as optimal in previous paragraphs. It is evident that the most favourable conditions of measurements, from which results most correct in principle can be expected, are to be found in the section common to both ranges of R_∞ mentioned above, or in their immediate neighbourhood. This also warrants that the more or less inevitable inaccuracies of different kind will be of least influence on the reliability of the values of kl or k .

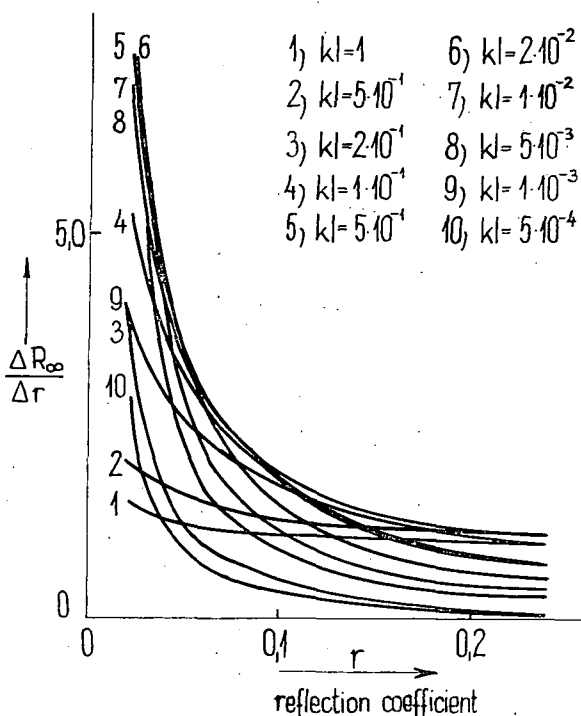


Fig. 10

Further conclusions

Though we are fully aware that BODÓ's conception is only of approximate validity and further careful experimental work is required to refine BODÓ's model, the available experimental results seem to justify the assertion that this theory gives a true picture of the essential features of the optical behaviour of powdered solids. The above conclusions allow also more precise interpretation of certain experimental results.

We wish mainly to point out two problems. BODÓ attributed the good agreement between his theoretical and experimental results to the mutual compensation of errors arising from approximation. In our opinion, this agreement is due not only to compensation of errors but also to a favourable position of the absorption band. Namely, BODÓ determined the value of r in the ultra-violet spectral region, where the absorption was sufficiently high ($kl \rightarrow \infty$) both for glass powder and luminescent powder. The spectral position of the absorption band of interest for BODÓ was not far from the point where r was measured. Consequently, supposing normal dispersion, there were no important changes in the values of r and n , and thus he could obtain a good estimate for the relatively high absorption. As mentioned above, in case of low absorption R_∞ and thus kl is practically independent from r and n , and therefore the uncertainty arising from the possible spectral dependence of r will not be of significant influence on kl or k . — Measurements to study these situations on model substances with appropriate absorption characteristics are in course, with the purpose of throwing further light on the role of the parameters r and n .

KORTÜM *et al.* [19] were the first to observe that the absorption spectrum calculated from diffuse reflectance flattens out in the ultra-violet spectral region. A similar flattening out of the spectrum was found in our calculations made on the basis of BODÓ's theory [11], using the mean refractive index for determining r . Though the calculations of KORTÜM *et al.* were founded on the theories of KUBELKA and MUNK rather than on BODÓ's model, the results obtained with the latter model may serve to elucidate the causes of the flattening of this spectrum.

As can be seen from Fig. 8, R_∞ increases with increasing r (or n) for any constant optical thickness kl . This means that, in case of normal dispersion, the reflectance spectrum will show a more or less rising tendency towards shorter wavelengths, even supposing spectral constancy of absorption in this region; i.e. the absorptivity seems to decrease in this direction ("bleaching effect"). Thus, proceeding towards shorter wavelengths, the increase in the refractive index alone is sufficient to produce decreasing absorption, which leads to the flattening out of the absorption spectrum.

The effect of the reflection coefficient r (and of the refractive index n) on the diffuse reflectance spectra can be controlled by using adequate immersion liquids, i.e. by imbedding the powder sample in a liquid which is colourless in the spectral region to be examined. By this means it will be possible to reduce the influence of the refractive index, and thus to study the finer structure of the absorption spectrum, especially in the region of low absorption. However, the influence of the immersion liquid on the diffuse reflectance spectra is theoretically asymmetrical in the sense that the range of lower absorption in the spectrum will appear comparatively accentuated against the regions of higher absorption. Thus, investigations with the use of

immersion liquids can be expected to give valuable contributions concerning the mechanism of propagation of radiation in powdered (or, generally, disperse) media.

Finally we wish to remark that the independence of R_{∞} from the refractive index helps to understand the constancy of the diffuse reflectance of reference standards in the spectral region of very weak absorption, in spite of the dispersion of the refractive index.

* * *

The author is indebted to Prof. I. KETSKEMETY, director of the Institute for his kind interest and valuable remarks.

References

- [1] Bodó, Z., Acta Phys. Hung., 1, 135, (1951).
- [2] Bodó, Z., MTA III. Oszt. Közl. 2, 239, (1952).
- [3] Johnson, P. D., JOSA 42, 978, (1952).
- [4] Antonov-Romanovsky, V. V., ЖЕТФ, 26, 459, (1954).
- [5] Girin, O. P., Stepanov, B. I., ЖЕТФ, 27, 467, (1954).
- [6] Melamed, N. T., J. Appl. Phys. 34, 560, (1963).
- [7] Bodó, Z., Hangos, I., Acta Phys. Hung., 5, 155, (1953—54).
- [8] Bodó, Z., Hangos, I., Acta Phys. Hung., 5, 295, (1955).
- [9] Companion, A. L., Developments in Appl. Spectroscopy, Vol. 4. pp. 221. Plenum Press, 1965.
- [10] Karvaly, B., Doctoral Dissertation, Szeged, 1967.
- [11] Karvaly, B., Acta Phys. Hung., under press.
- [12] Karvaly, B., Pintér, F., to be published.
- [13] Karvaly, B., Pintér, F., Silikattechnik (Berlin) 21, 7, (1970).
- [14] Benford, F., Schwarz, S., Lloyd, G. P., Josa 38, 445, (1948).
- [15] Middleton, W. E. K., Sanders, C. L., Josa 41, 419, (1951).
- [16] Gordon-Smith, G. W., Proc. Phys. Soc. 65B, 275, (1952).
- [17] Tellex, P. A., Waldron, J. R., Josa 45, 19, (1955).
- [18] Shibata, K., JOSA 47, 172, (1957).
- [19] Kortüm, G., Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New-York, 1969.

ЗАМЕТКИ К ТЕОРИЯМ ОТНОСЯЩИМСЯ К СВЯЗИ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ИСТИННОГО (МАССИВНОГО) ПОГЛОЩЕНИЯ И ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. Карвай

Целью данной работой и связанных с ней позднейших статей является изучение разных теорий относящихся к связи между спектрами истинного (массивного) поглощения и диффузного отражения порошкообразных твёрдых веществ уделяя при этом особое внимание роли и влиянию отдельных параметров (— показатель преломления, — оптическая толщина зерна, — коэффициент отражения). На основе наиболее важных теорий вычислены и подробно проанализированы функции. Анализ даёт ценные информации с точки зрения метрологии — с одной стороны, и указывает на дальнейшее направления экспериментальной работы — с другой стороны.

В статье даётся краткий обзор проблем источников ошибок проявляющихся при измерении и исчерпывающее рассмотрение теории Бодо.

COMPOSITION OF SILICON DIOXIDE AND SILICON NITRIDE LAYERS

By

J. GYULAI*

Institute of Experimental Physics, University of Szeged

(Received May 10, 1970)

Composition of sputtered SiO_2 layers on silicon-silicon dioxide-silicon nitride sandwiches and silicon oxide-silicon nitride mixed structures was investigated by backscattering and channeling effect measurements. Sputtered oxide layers were found stoichiometric for a sputtering beam 50% Ar + 50% O_2 composition.

Introduction

Large angle scattering, the so-called backscattering of charged particles proved to be a useful method to investigate surface layers [1, 2]. When combined with channeling effect experiments, the surface structure of amorphous layers deposited on single crystal surfaces, e.g., semiconductors, can well be studied provided the chemical composition of the structure is such that the corresponding elements with their actual spatial distribution give well-resolvable backscattering spectra. This condition is well fulfilled for the case of silicon covered with silicon dioxide or silicon nitride layers with thicknesses of practical interest and for their various combinations.

In this paper we present some further results on this subject.

Experiments

Experiments were made on silicon samples (1.5—2.5 ohm cm, Czochralski pulled, $\langle 111 \rangle$ or $\langle 100 \rangle$ oriented) covered by, 1) silicon dioxide deposited by sputtering from quartz using 50% Ar + 50% O_2 or 80% Ar + 20% O_2 beam, 2) silicon dioxide-silicon nitride double layers, where the SiO_2 was dry thermal oxide (1200 °C) and the Si_3N_4 was deposited from the $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$ reaction at 750 °C, 3) silicon dioxide-silicon nitride mixed layers deposited from the reaction of $\text{SiCl}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{HN}_3$ at 750 °C.

Backscattering and channeling effect measurements with 1.56 and 2.19 MeV He^+ ions were made using the van de Graaff accelerator of the California Institute of Technology. As a detector a silicon surface barrier detector was used and the energy spectra were studied with a multichannel analyzer. The amplifiers were coupled with a pile-up inspection system.

* This work was performed in the California Institute of Technology.

Results and Discussion

Figure 1 shows the aligned backscattering spectra of silicon samples covered with sputtered silicon dioxide layer for two different compositions of the sputtering beam. The peak appearing at the right end of the curves arises from He^+ ions backscattered from silicon atoms in the amorphous surface layer. This peak is

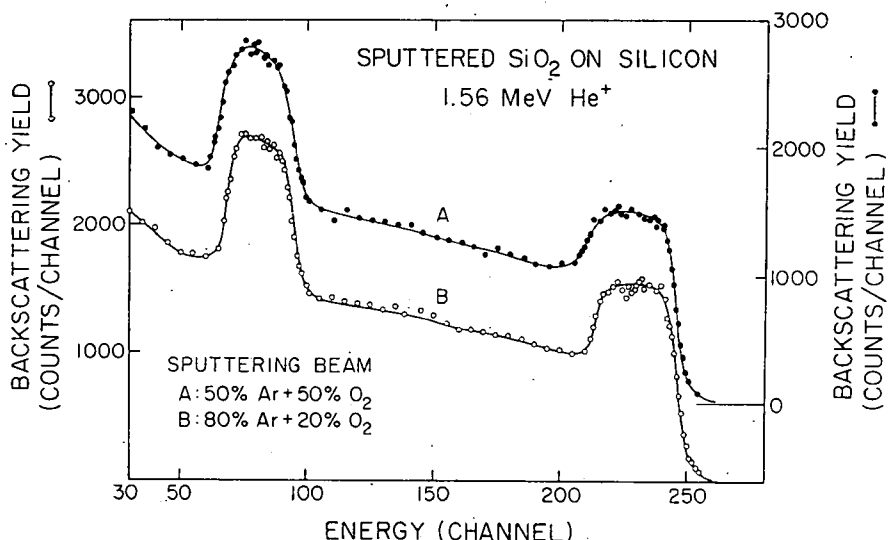


Figure 1. Aligned spectra of silicon samples covered with SiO_x layers sputtered from quartz for different compositions of the sputtering beam

followed toward lower energies by a spectrum of particles backscattered from silicon atoms in the substrate. Because of the beam-to-substrate alignment, the yield in this portion is strongly reduced. This makes the evaluation of the surface spectrum more precise. The energy spectrum of the He^+ ions backscattered from oxygen atoms within the surface layer is superimposed on the spectrum of the bulk. The alignment also insures a better accuracy in study of this peak.

Using the backscattering energy loss parameter $[S]$ defined in [2], the energy scale can be converted to a depth scale which renders possible a study of the depth dependence of the composition and density of the layers. According to this, the sputtered layers turned out uniform in composition over the entire layer thickness. However, the influence of the composition of the sputtering beam can clearly be established. For a sputtering beam 50% Ar + 50% O_2 the composition turned out $\text{SiO}_{2.00}$, while for 80% Ar + 20% O_2 oxygen deficit was found: $\text{SiO}_{1.86}$.

Figure 2 shows the random and aligned energy spectra of a silicon-silicon dioxide-silicon nitride sandwich. Because of the higher energy of the analyzing beam the oxide and nitride peaks are clearly resolved.

Figure 3 shows the variation of layer composition of the layer shown in Fig. 2 with the depth. It can be seen that this layer is also rather uniform in composition.

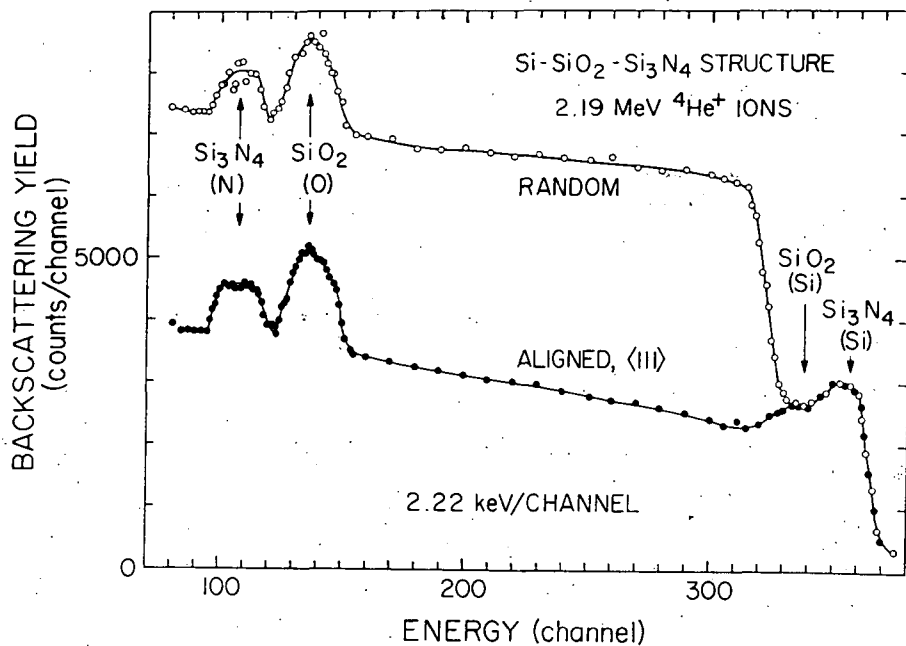


Figure 2. Random and aligned spectra of a silicon-silicon dioxide-silicon nitride structure

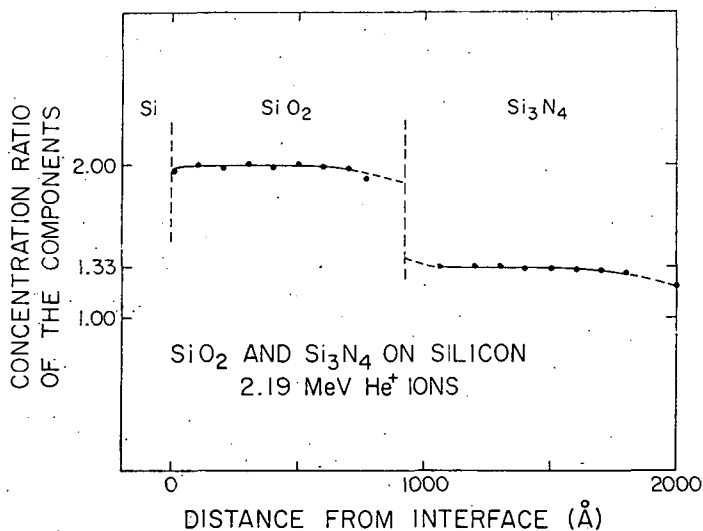


Figure 3. Variation of composition of the layer shown in Fig. 2. with distance from the silicon-silicon dioxide interface

In Fig. 4 the random energy spectrum of the He^+ ions backscattered from a sample covered with silicon oxide-silicon nitride mixed layer can be seen. In this case a value of 1.56 MeV energy of the analyzing beam was suitable to resolve the oxygen and nitrogen spectrum, because they are not separated spatially as were the previous cases (Fig. 2.).

For the mixed layer the analysis is not straightforward, as the backscattering energy loss parameter is strongly dependent on composition. However, the composition as a function of the relative depth scale can be calculated. If we supposed a

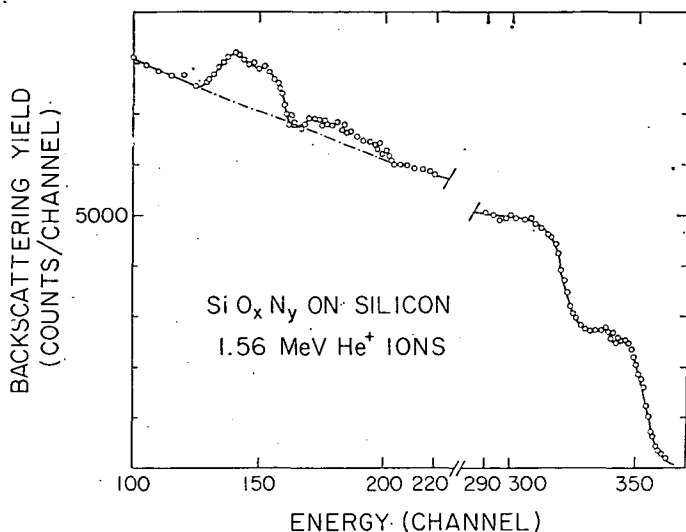


Figure 4. Random spectrum of a silicon sample covered with a layer of SiO_xN_y .

tendency of the atoms to form SiO_2 and Si_3N_4 compounds, and share the available silicon as well as the oxygen and nitrogen atoms between the two compounds, we find that the layer consists of 18% SiO_2 and 82% Si_3N_4 . Because of the evidence that this layer consists mostly of silicon nitride, in this calculation the backscattering energy loss parameter for Si_3N_4 has been used.

In summary, it can be stated that the chemical composition of sputtered oxide strongly depends on the composition of gases used in the sputtering process. Backscattering measurements turned out to be useful in evaluation of a silicon-silicon dioxide-silicon nitride sandwich and of silicon oxide-silicon nitride mixed layers, too.

Acknowledgments

Thanks are due to Professor J. W. Mayer for the discussions and Dr. V. Rodriguez and Dr. H. Garvin for the samples. The author is indebted to the International Research and Exchanges Board for a fellowship.

References

- [1] J. Gyulai, O. Meyer, J. W. Mayer, V. Rodriguez, Appl. Phys. Letters **16**, 232 (1970)
[2] O. Meyer, J. Gyulai, J. W. Mayer, Surf. Sci, **11**, 248 (1970)

О СОСТАВЕ СЛОЕВ ДВУОКИСЫ И НИТРИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИЙ

Й. Гьюлаи

Было исследовано химический состав слоёв осажденных распилением кварца на поверхности кремния, слоев кремний $-\text{SiO}_2\text{-SiO}_3\text{N}_y$ и SiO_xN_y с помощью метода рассеяния He частиц с энергией $1 \div 2,2$ Мэв. Слой SO_2 осажденные распилением были стехиометрическим для состава газа 50% Ar + 50% O_2 В распилении.



INVESTIGATIONS ON VOLTAGE DISTRIBUTION INFLUENCED BY FIELD EFFECT OF GERMANIUM-ELECTROLYTE INTERFACES

By

L. MICHAILOVITS and A. SÜLI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 10, 1970)

The voltage distribution of Ge-electrolyte interfaces was studied among the circumstances of d. c. and a. c. field effect measurements. The voltage produced along the sample with reference to one of the ohmic contacts of the sample was measured with a needle probe, using a compensation method. It has been pointed out that in the range of cathodic polarization current densities the changes in voltage determined by the sum of drift current and of local field current flowing through the sample considerably differ from the changes expected and show strong inhomogenous voltage distribution.

Introduction

Several papers concerning investigations of field effect of Ge surfaces in aqueous solutions have been published [1—6]. The principle of this kind of measurements is that the semiconductor surface is covered by an electric double layer under electrolyte in equilibrium condition of the system [7], which permits to modulate the surface potential by electrolytic polarization within broad limits. It can be shown from the results that, in the case of aqueous electrolytes with sufficiently high ($\geq 0,1$ N) concentrations, the drop of the Galvani potential of the Ge surface practically occurs across the space-charge region if the density of surface states is not too high [8—10]. Under these circumstances the surface potential is influenced by the electrolytic polarization of the semiconductor surface with reference to a metal electrode through the formation of an ion layer and it is the surface potential which determines the surface conductivity, the surface recombination velocity of the semiconductor and the capacity of semiconductor-electrolyte interface. In this respect the effect of electrolytic polarization of the semiconductor surface is similar to that of the „dry” field effect.

Despite of numerous advantages of the field effect, the possibilities mentioned above are only theoretical as they do not take into account the complications arising from currents flowing through the sample under the influence of external electric fields. The equilibrium distribution of carriers in the space-charge region is influenced by the field current flowing through the sample, the quality of the surface formed earlier is changed by the electrode reactions starting immediately after switching on the field current; these effects, together with the voltage distribution on the sur-

face caused by the simultaneous effect of field and drift current (the latter used for measuring the surface conductivity) are all factors disturbing the evaluation of field effect measurements.

The present paper deals with the voltage distribution along the Ge sample measured with continuous polarization at different current densities.

Experimental arrangement

The experimental set up used is shown in Fig. 1. It is practically the same as that applied by ROMANOV and KONOROV [4] for field effect measurements under electrolyte, except the needle probe (P) and its compensation circuit (K). A resistor (R) of much higher resistance than the Ge slab is connected in parallel to the ohmic contacts of the sample. This resistor secures the symmetric distribution of polarization current along the sample.

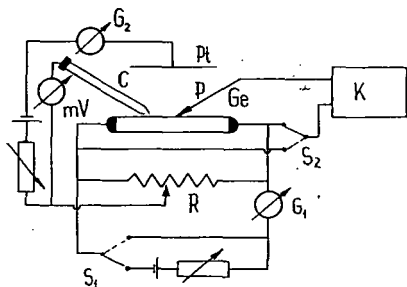


Fig. 1. Experimental set up. G_1 and G_2 galvanometers, mV voltmeter, Ge sample, Pt platinum electrode, C calomel electrode, P needle probe, K compensation circuit, R resistor for symmetrizing of the field current, S_1 and S_2 switches

The Ge slab together with the cell containing the electrolyte as well as the manipulator for displacing the (electrolytically sharpened) needle probe were built together with a Zeiss microscope. This arrangement permitted to reproduce the position of the probe on the surface of the sample within a circle of 0,2 mm diameter. Probe pressures higher than 1 kp/mm² were applied. The ohmic contacts and the needle probe — except its edge — were masked by insulating material in order to eliminate the disturbing effects in the electrolyte.

The measurements were made on n-type Ge samples of 22 Ω cm resistivity, 20 mm \times 6 mm \times 0,5 mm in size and oriented in (111) direction. The samples were supplied with two ohmic contacts and were inserted in neutral aqueous solution of 0,1 N K_2SO_4 during the measurements. The samples were etched in CP4A for 2 minutes before the experiment.

The investigations were made at cathodic and anodic current densities of 100, 50, 25, 10 and 0 $\mu A/cm^2$ and with drift currents of 0 and 20 μA , moving the probe by steps of 0,5 mm along the middle line of the sample. Before beginning the experiments the samples were polarized with 1000 $\mu A/cm^2$ anodic current density for 5 to 10 minutes. The measurements were started only after the electrode potential had attained its constant equilibrium value at a given current density. Then the voltage drop along the sample was measured as a function of the distance from one of the contacts using a compensation method.

Experimental results

Fig. 2 and 3 show the experimental values of voltage, plotted against the distance from one of the contacts along the sample, obtained at Ge surfaces for different polarization current densities. The solid lines represent the average values of 5 sub-

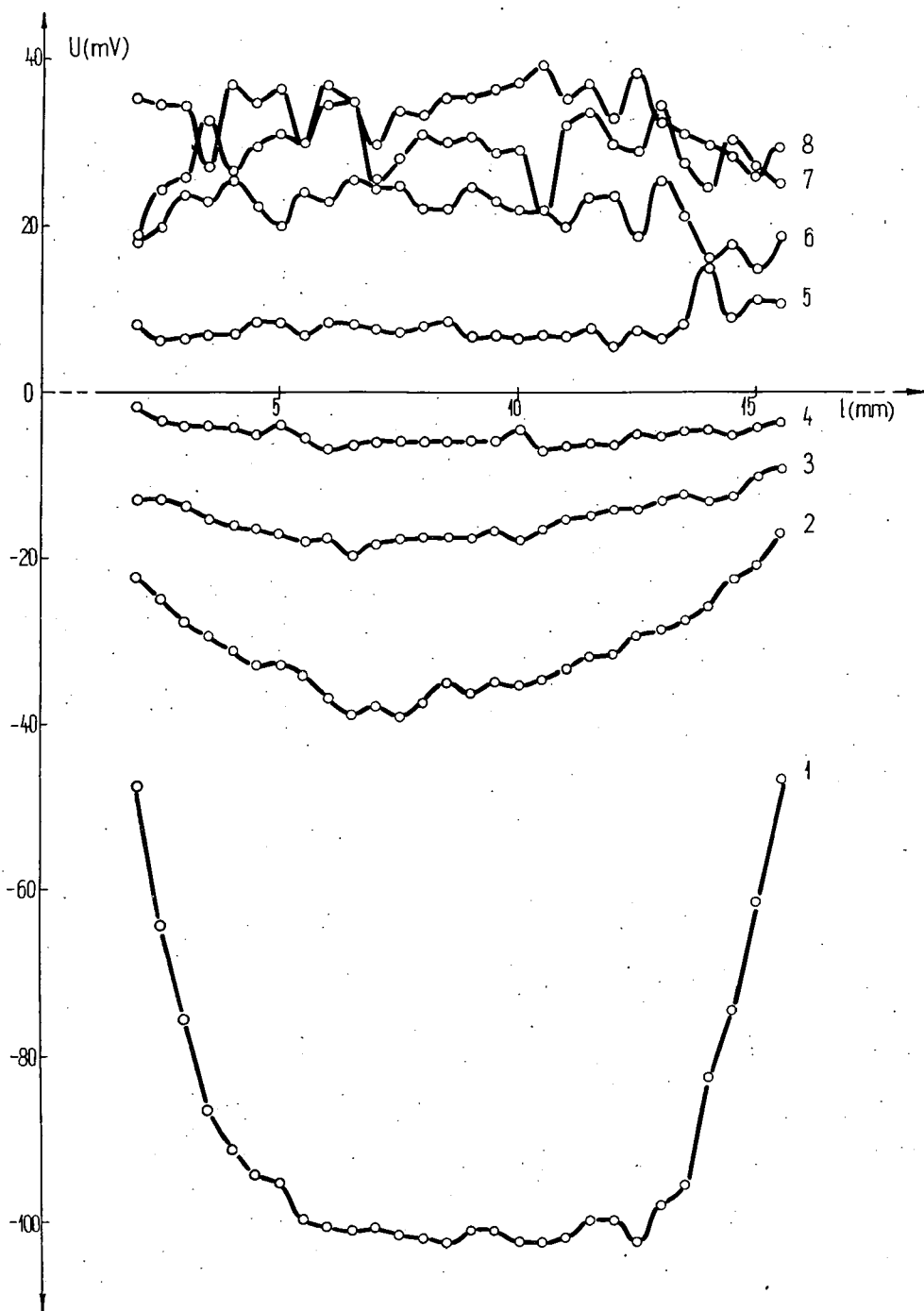


Fig. 2. Experimental values of voltage plotted against the distance from one of the contacts along the middle line of the surface, obtained at Ge sample № 1 for different current densities with 0 drift current. Curves 1 to 8 measured at field current densities of 100, 50, 25, 10, 0, -10, -25 and -50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectively

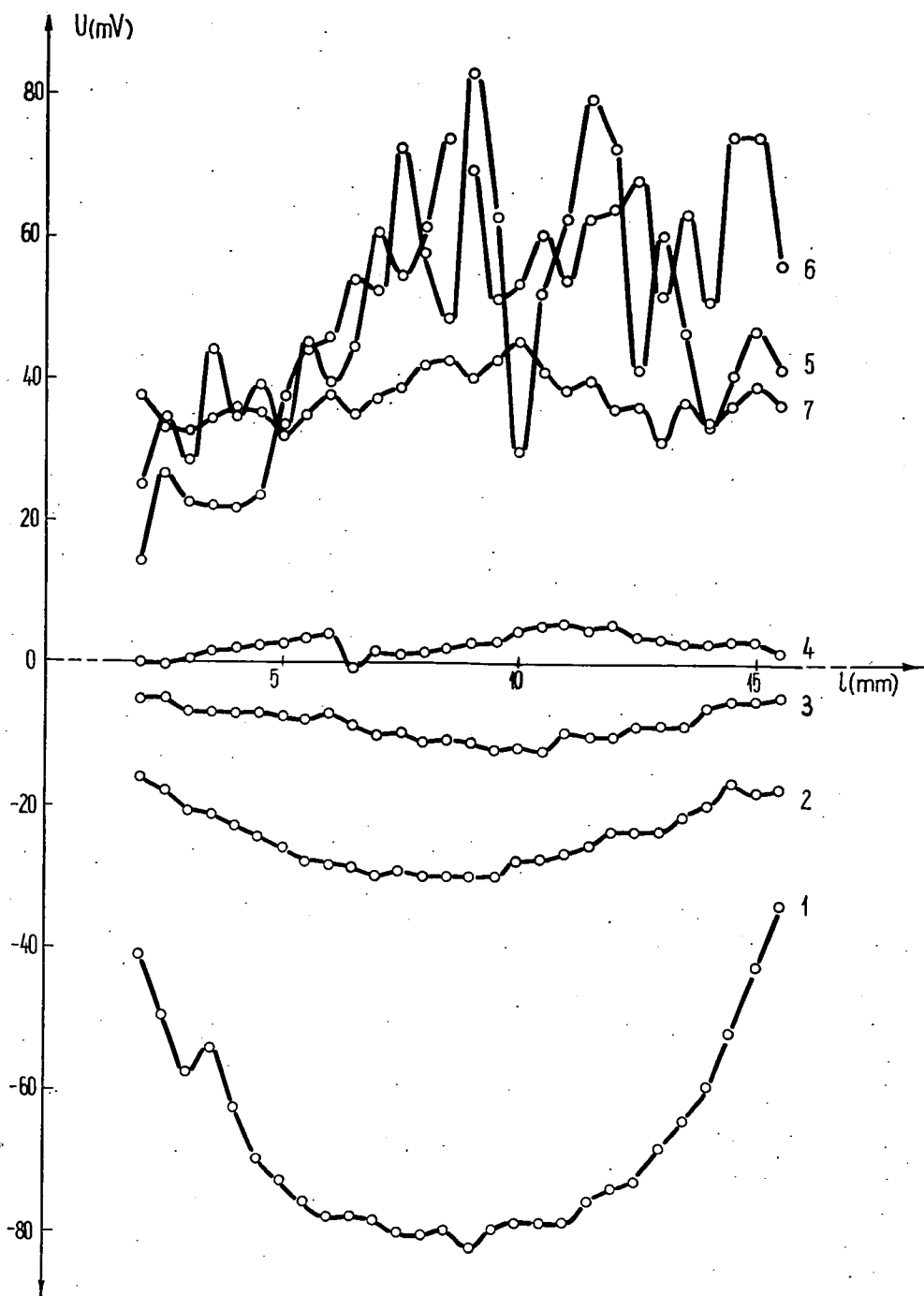


Fig. 3. Experimental values of voltage plotted against the distance from one of the contacts along the middle line of the surface, obtained at Ge sample № 2 for different current densities with 0 drift current. Curves 1 to 7 measured at field current densities of 100, 50, 25, 10, -10, -25, and $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectively

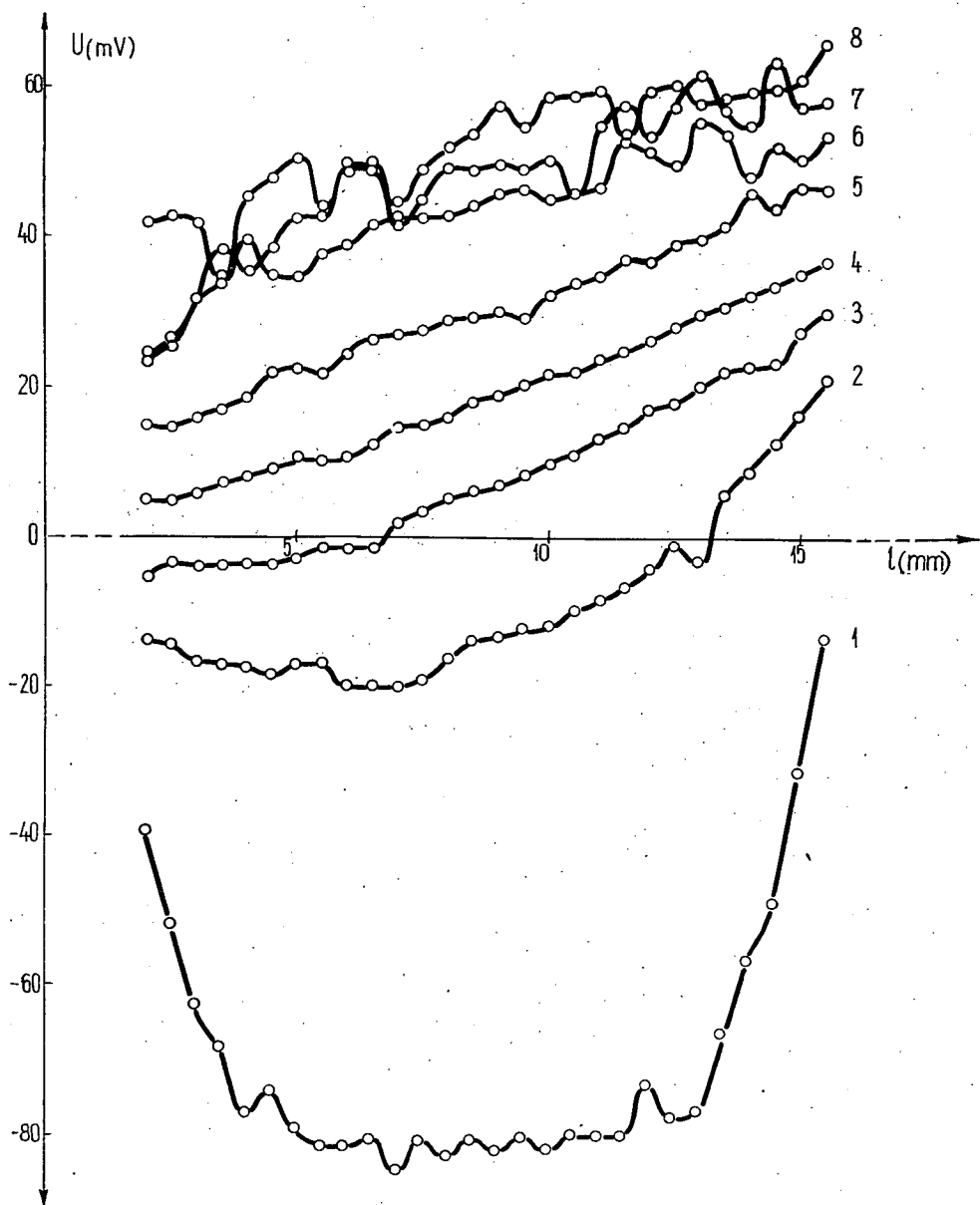


Fig. 4. Experimental values of voltage plotted against the distance from one of the contacts along the middle line of the surface, obtained at Ge sample № 1 for different current densities with $20\mu\text{A}$ drift current. Curves 1 to 8 measured at field current densities of 100, 50, 25, 10, 0, -10, -25, -50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectively

sequent measurements. It can be seen in Fig. 2 and 3 — but most distinctly in Fig. 3 — that the voltage distribution produced along the sample in the case of different cathodic field current densities is strongly inhomogeneous and shows certain oscillations. At anodic field current densities there are no oscillations and the voltage distribution is the same as expected from calculation. Similar observations can be made when applying a drift current of 20 μA simultaneously with different field current densities. These results, plotted in Fig. 4, show that, besides the inhomogeneous voltage distribution, the voltage produced along the sample is always determined by the sum of the local current densities (drift and field current). In consequence, under the circumstances of both a. c. and d. c. field effect, the voltage distribution and field current density along the sample strongly depend on the distance from the contact and the total field current used.

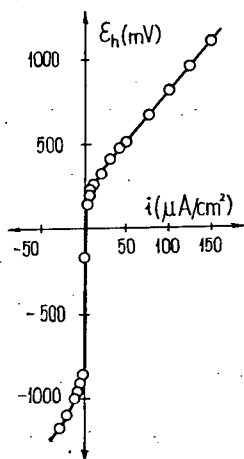


Fig. 5. Dependence of electrode potential on field current density with reference to hydrogen electrode

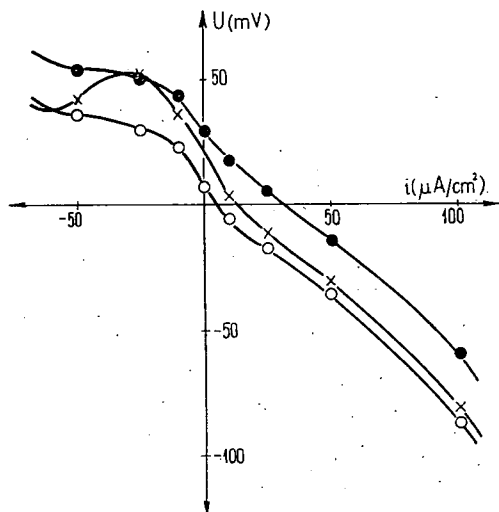


Fig. 6. Experimental values of the surface voltage, obtained with the needle probe at the middle point of the sample, plotted against the field current density. \times Ge sample No 2 without drift current, \circ Ge sample No 1 without drift current, \bullet Ge sample No 1 with 20 μA drift current

Putting the probe on the same site of the sample 5 times subsequently with the same probe pressure (1 kp/mm^2), the following experiences were made:

(i) In the case of dry Ge samples the deviations of the results of 5 measurements did not exceed 0,3 mV.

(ii) Using 0 or small anodic field current densities the deviations were within a range of 3 mV.

(iii) With cathodic current densities, greater deviations within an interval of 10 mV were found. In most cases the voltage obtained at the first contact was the highest. A similar effect could not be found with anodic field currents.

Fig. 5 shows the result of measurements obtained for equilibrium electrode

potentials with reference to hydrogen electrode using a calomel electrode (C in Fig. 1) at different anodic and cathodic current densities.

In Fig. 6 the experimental values of the surface voltage, obtained with the needle probe at the middle point of the sample are plotted against the field current density.

A comparison of Fig. 5 and Fig. 6 shows that the minimum of the surface conductivity is to be found in the initial part of cathodic field current density curve, in good agreement with the results published in [4].

Conclusions

During the field effect measurements in Ge-electrolyte systems the sum of the field currents of different directions and intensities and of the drift current results in a continuously changing current density distribution along the sample and a corresponding voltage change. As a result of the electrochemical reactions occurring on the Ge-electrolyte interface, connected with the formation of germanium monoxide at anodic polarization, besides dependence on time and current density [11, 12], the reaction products also show a dependence on the site along the sample. The inhomogeneous voltage distribution produced during the cathodic field polarization is found in the region of conductivity minimum. As a result of the inhomogeneities in the field current density and reaction products along the surface of the sample the evaluation of field effect measurements under electrolyte is complicated.

From the detailed evaluation of our measurements and from the results mentioned in (i), (ii), (iii) it can be concluded that chemical products formed during the cathodic polarization on the Ge surface are of low conductivity and of rather great mechanical stability.

The results obtained with 5 subsequent measurements at anodic polarization show greater deviations than those observed on dry samples, which is probably connected with greater inhomogeneity in the surface layer produced by polarization. However, the inhomogeneities of the surface are not sufficient to explain the greatest deviations found with cathodic polarization of the sample. As to the inhomogeneities in voltage at cathodic polarization, the present results are not sufficient to decide whether they are due to electrochemical or physical effects.

There are two possibilities to explain the great local voltage inhomogeneity obtained at cathodic polarization. It can be supposed that on some sites of the surface, currents flowing in opposite direction than that of the total field current are present; this seems, however, very improbable. If we assume that the layer covering the surface is of high resistivity and very inhomogeneous in thickness, the field current flowing through this layer may cause a voltage drop which could be responsible for the inhomogeneous surface voltage distribution. The latter assumption is much more plausible.

* * *

The authors are indebted to M. I. TÖRÖK for his valuable remarks.

References

- [1] *Bohnenkamp, K., H. J. Engell*: Z. Elektrochem. **61**, 1184 (1957).
- [2] *Boddy, P. J., W. H. Brattain*: J. Electrochem. Soc. **109**, 812 (1962).
- [3] *Krotova, M. D., Yu. V. Pleskov*: phys. stat. sol. **3**, 13 (1969).
- [4] *Romanov, O. V., P. P. Konorov*: Fiz. tverd. Tela **8**, 13 (1966).
- [5] *Konorov, P. P., O. V. Romanov, G. G. Kareva*: Fiz. tverd. Tela **8**, 2517 (1966).
- [6] *Konorov, P. P., V. N. Shvetsov, V. Shegolikina*: phys. stat. sol. **30**, 845 (1968).
- [7] *Erdey-Grütz, T.*: Elektrodfoolyamatok kinetikája (Kinetics of Electrode Processes) chap. 8. Akadémiai Kiadó, Budapest (1969).
- [8] *Dewald, J. F.*: in „Semiconductors” ed. N. B. Hannay, chap. 17, Reinhold, New York (1959).
- [9] *Green, M.*: in „Modern Aspects of Electrochemistry” ed. J. O' M. Bockris, № 2, chap. 5, Academic Press, New York (1959).
- [10] *Miamlin, V. A., Yu. V. Pleskov*: Usp. khim. **32**, 470 (1963).
- [11] *Michailovits, L., M. I. Török*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **16** to be published.
- [12] *Reid, W. E. Jr.*: J. Phys. Chem. **69**, 3168 (1965).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА
НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНИЦЫ Ge-ЭЛЕКТРОЛИТА
ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭФФЕКТА ПОЛЯ

Л. Михайлович и А. Шюли

Рассматривается распределение потенциала на поверхности границы Ge-электролита в случае измерения на постоянном и переменном токах. Возникающее напряжение измерялось с помощью зонда, методом компенсации, относительно омического контакта исследуемого объекта. Показано, что распределение потенциала определяется суммой тока, протекающего через исследуемый объект, и локальной плотностью объемного тока. В области плотности тока катодной поляризации распределение потенциала значительно отходит от предположенного, и показывает неоднородный характер.

SOME REMARKS ON ELECTROLYTICAL ETCHING OF GERMANIUM SURFACES

By

L. MICHAILOVITS and M. I. TÖRÖK

Research Group on Luminescence and Semiconductors of the Hungarian Academy
of Sciences, Szeged

(Received May 10, 1970)

Anodic polarization of weakly *n*-type germanium samples treated in different ways was investigated in neutral aqueous solutions. It was found that black germanium monoxide was produced in the etching pits characteristic for (111) orientation of the surface. At anodic polarization, with decreasing current density an increasing part of the charge flowing through the surface produced monoxide. The formation of surface structure was followed continuously by means of a microscope, without interrupting the electrolysis.

Introduction

The investigations reported here are connected with the problems arising from the measurement of field effect and electrode capacity under electrolyte [1, 2]. According to JIRSA [3] and others [4—6], anodic dissolution of Ge in the range of small and moderate current densities takes place with transfer of four electrons per atom. BECK and GERISCHER [7] pointed out that *n*-type and weakly *p*-type Ge samples were covered with a well visible orange-red GeO layer when applying great polarization current densities, while the surface of strongly *p*-type samples remained blank during the process. On the basis of these experimental results, they concluded that, in presence of sufficient hole concentration on the surface, the reaction leads to the formation of GeO₂ and its dissolution in form of H₂GeO₃, whereas in case of low hole concentrations GeO is partly formed.

REID [8], investigating the anodic dissolution of Ge, found about 8 percent of germanium ions present in form of Ge⁺⁺, independently from the current density in the range of 5 to 90 mA/cm². He does not mention the quality of the surface formed by anodic polarization, it is known, however, (see e.g. [9]) that germanium monoxide is of low solubility in neutral alkaline solutions; therefore it may be assumed, that GeO produced in electrode reaction partly remains on the surface. This is in accordance with the results of cyclic current step polarization [10], according to which the value of the electrode potential measured in the period of switching off is between the equilibrium potentials of germanium monoxides and dioxides.

The aim of the present work was to investigate and to follow up continuously the change of the surface structure under anodic polarization. The presence of small quantities of reaction products as well as the surface structure were observed and photographed microscopically.

Experimental set-up

A cell containing the sample and a Pt electrode was placed on the objective table of a Zeiss microscope Type Polmi A (Fig. 1). By using this arrangement it was possible to observe the processes on the surface without interrupting the polarization and removing the sample from the electrolyte.

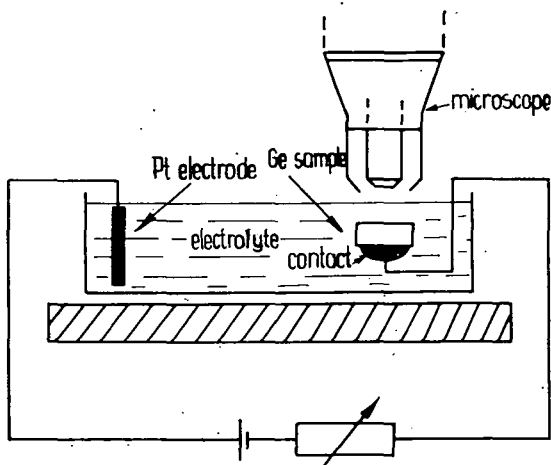


Fig. 1. Diagram of the experimental set-up

The measurements were made on *n*-type disk samples of 7 mm diameter, 0.5 mm thickness and of 27 cm resistivity. The samples were provided with an ohmic contact on their back surface. The samples oriented in (111) direction were anodized in neutral aqueous 0.1 N K_2SO_4 solution. All measurements were performed at room temperature. Three different surface treatments were used for the investigations:

- (a) samples polished on a glass plate to obtain a mat surface
- (b) samples polished to mirror brilliance
- (c) samples polished to mirror brilliance and then etched in CP4A.

Anodic polarization was applied at constant current densities of 1, 5 and 25 mA/cm², respectively, for about 400 minutes. In the beginning of the polarization, visual observations and microphotographs were taken simultaneously at intervals of 5 to 10 and later of 30 minutes. During a polarization process a set of 20 photos was taken from the same place of the surface. The magnification of the microphotographs was 60 \times .

Experimental results

Some photographs of a set, made on a sample previously polished to mirror brilliance and electrolyzed with a current density of 1 mA/cm², are shown in Fig. 2. At the beginning of the polarization some scratches which were not visible originally begin to appear and then the quick dissolution of the damaged surface layer starts. Two different kinds of pits appear on the surface. The pits of the first type are round and their surface remains blank and glossy. These pits are mostly situated along the scratches mentioned above. Similar pitting effects can be observed with the use of non-structural etchants [11, 12].

The pits of the other kind formed by electrolytic dissolution are located at random on the surface of the sample; their surface is covered with a black layer. They are of nearly tetrahedral form, each tetrahedron being oriented in the same direction. In this aspect these pits are similar to those produced by structural etchants; however, the edges of the pits obtained by anodization are rounded off,

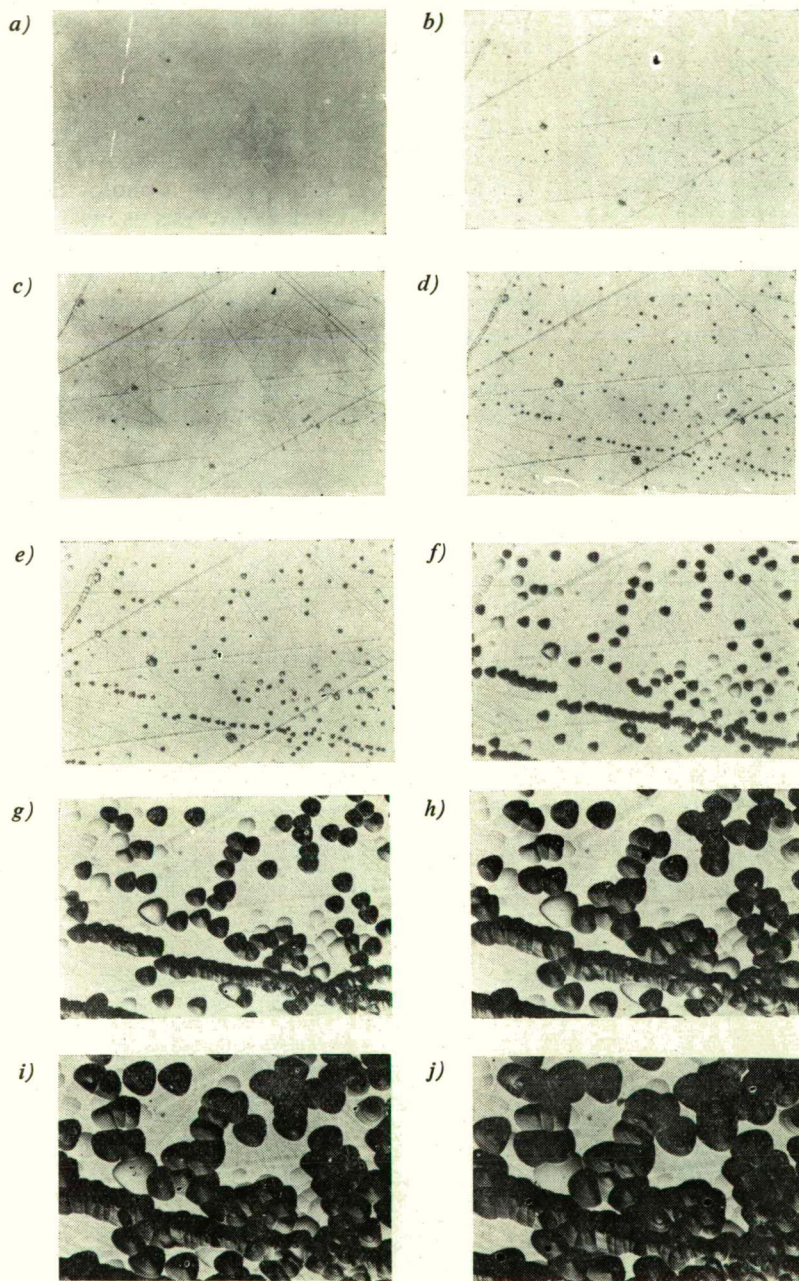


Fig. 2. Microphotograms of a set, made from a sample polished to mirror brilliance and polarized with a current density of 1 mA/cm^2 , after 0, 10, 15, 30, 50, 100, 200, 300, 440 minutes of polarization, respectively: Figs. (a) to (j). Magnification $60\times$

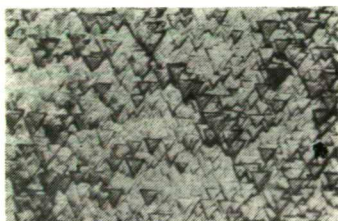


Fig. 3. Regular tetrahedral pit produced by etching with WAg structural etchant for 2 minutes

whereas those produced by structural etchants on surfaces of (111) orientation are of regular tetrahedral form (see Fig. 3).

The black pits appear later in the course of polarization than the blank ones, but they grow more quickly and they gradually cover the whole surface. The size of the pits on a photograph taken at the same state of electrolysis is nearly equal.

A comparison of different sets of photos, made with the same current density, but with samples pretreated in a different way, showed that, during the same time of polarization, a less number of black pits was produced on samples with mat surface. The size of pits produced under the same conditions of polarization was the largest on samples pretreated by chemical etching. This can be clearly seen in Fig. 4, which shows photos of three

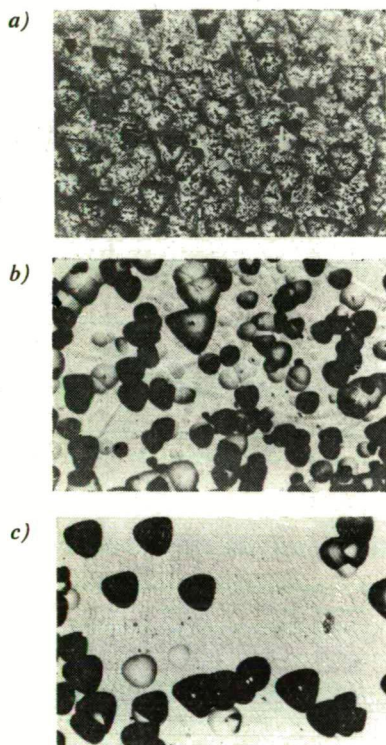


Fig. 4. Microphotograms taken after 180 min. polarization with 1 mA/cm^2 current density from surfaces of different pretreatment: (a) mat; (b) polished to mirror brilliance; (c) chemically etched. Magnification $60\times$

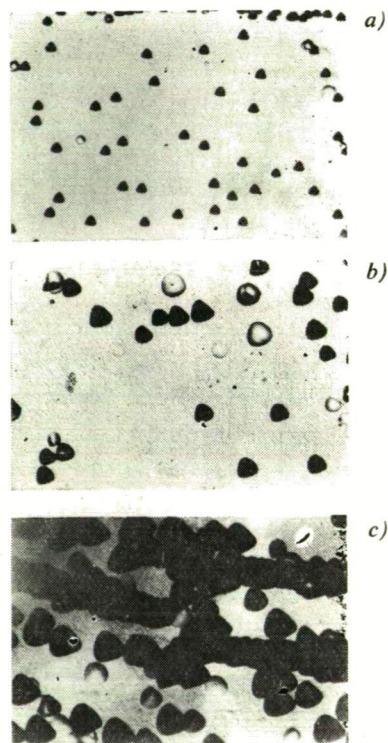


Fig. 5. Microphotograms of samples with chemically pre-etched surfaces after anodizing with different current densities for 90 minutes. (a) 1 mA/cm^2 ; (b) 5 mA/cm^2 ; (c) 25 mA/cm^2 . Magnification $60\times$

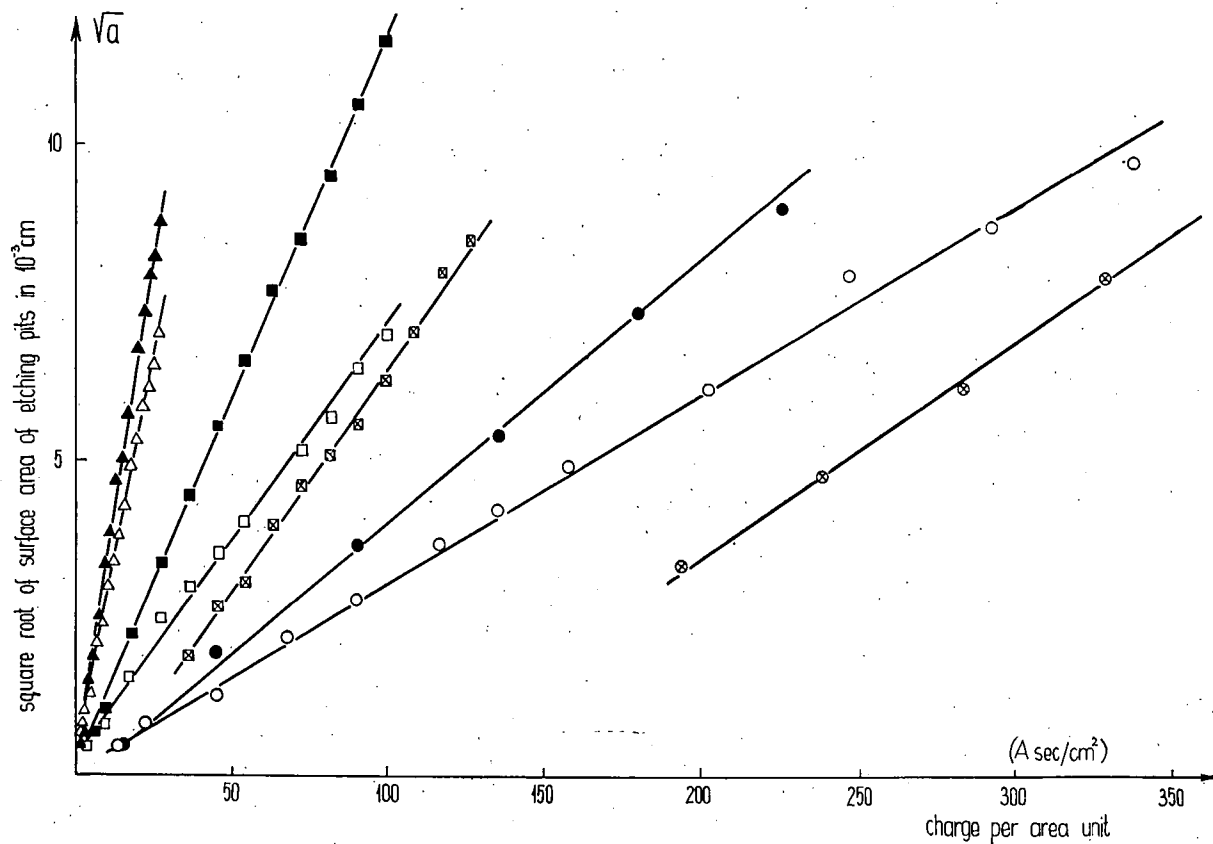


Fig. 6. Linear dimensions (square roots of the area) of pits as a function of the charge passing through the surface during anodization with different current densities: (Δ 1 mA/cm²; \square 5 mA/cm²; \circ 25 mA/cm²), and after different pretreatment (filled signs: chemically etched; blank signs: polished to mirror brilliance; crossed signs: mat).

samples of different pretreatment, each after polarization with a current density of 5 mA/cm^2 for 180 minutes.

By comparing sets of microphotographs made with different anodizing current densities on surfaces pretreated in the same way, it could be observed that the size of the black pits did not increase in such a degree as it was to be expected from the current density. This is illustrated by Fig. 5, in which microphotographs of surfaces pretreated by chemical etching are shown after anodizing with current densities of 1, 5, and 25 mA/cm^2 , respectively, for 90 minutes.

In order to obtain quantitative information concerning the dependence of the pitting process on the time of anodization and the current density employed, sets of microphotographs made with different current densities and pretreatment have been analysed. After adequate magnification of the microphotographs the size of a well defined black spot in each photo of a set was measured by planimetry. The linear dimension of the spot, determined by the square root of its area, showed a linear dependence on the time of polarization. The proportionality factor describing the growth of the pits with time was, however, not identical after different pretreatment of the samples. In Fig. 6 the square root of the area of black spots is plotted against the charge passing through the unit surface area. It appears that the size of the black pits produced by the same charge is much less in case of higher current densities. No correlation between the number of pits and the current density could be found. The latter seemed to be of no marked influence on the number of the pits. Therefore, it has to be assumed that the distribution of charge between the different electrochemical reactions occurring on the surface is not identical in case of different current densities.

On samples polarized with a current density of 25 mA/cm^2 , an orange-red, gel-like layer, translucent in the beginning, appeared without respect to the pretreatment. The thickness of the layer increased gradually; it could be easily removed from the surface by washing. It proved to be slowly soluble in water, more easily in acids. After drying at room temperature it became dark brown.

Conclusions

As it is shown by the results of these experimental observations, the reaction products obtained by anodic polarization of weakly *n*-type samples in neutral solutions are only in part well soluble. The layer covering the surface becomes inhomogeneous. Taking into account the properties of the known oxides of Ge, the residue formed in the black pits is to be considered as consisting of brown or black germanium monoxide. On mat surfaces, where the density of generation (recombination) centers is high, the quantity of germanium monoxide produced is much less. This is in good agreement with the mechanism of anodic formation of germanium dioxide suggested by TURNER [4] and GERISCHER [7].

The linear size of the pits covered with monoxide, calculated from the square root of the area of the black spots on the photos, is a linear function of time. This suggests that the kinetics of the pitting process is determined by the activation energy required to remove the surface Ge atoms from the brim of the pits. The dissolution of the atoms from the lateral faces of the tetrahedron should proceed much faster.

With decreasing current density, an increasing part of the charge passing through

a unit area of the surface will be used to form monoxide. This results differ from those found by REID [8] in the range of current densities from 5 to 90 mA/cm²; however, a careful analysis of his data of measurements speaks in favour of our conclusions.

References

- [1] Michailovits, L., A. Süli: Acta Phys. et Chem. **16** (1970).
- [2] Konorov, O. V.: Fiz. Tverd. Tela **8**, 13 (1966).
- [3] Jirsa, F.: Z. anorg. Chem. **268**, 81 (1952).
- [4] Turner, D. R.: J. electrochem. Soc. **103**, 252 (1956).
- [5] Palatova, M. N.: Zhur. Prikl. Khim. **35**, 344 (1962).
- [6] Kucheragov, V. M., E. A. Ziablova and F. I. Zaburdaeva: Zhur. Prikl. Khim. **37**, 1492 (1964).
- [7] Beck, F., H. Gerischer: Z. Elektrochem. **63**, 500 (1959).
- [8] Reid, W. E. Jr.: J. Phys. Chem. **69**, 3168 (1965).
- [9] Carasso, J. I., M. M. Factor: in „The Electrochemistry of Semiconductors”, Ed. P. J. Holmes, Academic Press, London and New York (1962). Chapter 5.
- [10] Giber, J.: to be published.
- [11] Holmes, P. J.: in „The Electrochemistry of Semiconductors”, Ed. P. J. Holmes, Academic Press, London and New York, (1962). Chapter 8.
- [12] Flietner, H.: phys. stat. sol. **2**, 222 (1962).

ЗАМЕЧАНИЕ К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ГЕРМАНИЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Л. Михайлович и М. И. Тёрёк

Исследовано в нейтральных водных растворах анодное растворение германиевого электрода, приготовленного различным образом. Установлено образование чёрной окиси германия в травленных дырках, характеризующихся кристаллографической гранью (III). Тем большей части заряда, протекающего через единицу поверхности, использована для образования GeO, чем меньше плотности тока. Изменение структуры поверхности исследовано непрерывно с помощью микроскопа, без прекращения электролиза.

ÜBER EINWIRKUNG VON KRISTALLKEIMEN AUF DAS INNERE PHOTOEFFEKT DES AMORPHEN SELENS

Von

L. GOMBAY, J. LANG und J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. November 1969)

Es wurden die inneren Photoeffekte auf Quarzplatten von verschiedenen Temperaturen aufgedampfter, mit Brom dotierter und mit Goldelektroden versehener amorpher Selenschichten bei Zimmertemperatur im Wellenlängenintervall von 360 bis 1000 nm mit der Impulsmethode untersucht. Durch Vergleich der bei niedrigen Feldstärken und Belichtung der Proben an verschiedenen Stellen erhaltenen Meßergebnisse wurde der Einfluß der bei höheren Temperaturen der Grundplatte während des Aufdampfens entstehenden Kristallkeime auf die Stärke des inneren Photoeffektes und auf die Höhe seiner Maxima bestimmt.

Einleitung

Der durch Lichtabsorption hervorgerufene sog. photoelektrische Primärstrom wird durch den auf Einwirkung verschiedener sekundärer Erscheinungen entstehenden sog. photoelektrischen Sekundärstrom stark beeinflusst [1]. Dadurch wird die Messung des Photostromes besonders bei hoher Feldstärke gestört [2], [3], da die letztere einen verhältnismäßig starken Dunkel- bzw. Sekundärstrom ergibt. Es ist ferner nachteilig, wenn aus irgendeinem Grunde die Belichtungsstärke oder die Belichtungsdauer groß zu wählen ist. Da diese Verhältnisse bei der Messung der inneren Photoeffekte des dotierten Selen charakteristisch auftreten, ist es besonders wichtig, die Ursachen des Sekundärstroms auf ein Minimum zu reduzieren, um die Messungen möglichst genau durchführen zu können. Deshalb ist bei niedriger Feldstärke die Reduktion der Belichtungsdauer und der Intensität der Belichtung auf einen durch die Empfindlichkeit und die Trägheit des benützten Stromintensitätsmessers bestimmten Wert angebracht. Das Ziel läßt sich besser annähern, wenn statt des stationären Photostromes der Wert der während einer kurzen Belichtung entstehenden elektrischen Ladung mit der Impulsmethode [4], z. B. mit einem empfindlichen ballistischen Galvanometer gemessen wird, da dann bei einem gegebenen Halbleiter die Intensität und die Dauer der Belichtung nur durch die Empfindlichkeit des Instrumentes bedingt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde der innere Photoeffekt mit Brom dotierter, in Hochvakuum aufgedampfter dünner Selenschichten bei niedriger Feldstärke mit ballistischem Galvanometer in Abhängigkeit von dem Entstehen von Kristallkeimen gemessen.

Experimentelles

Die zu unseren Messungen verwendeten Proben wurden auf folgende Weise hergestellt. Das Selen von 99,995% Reinheit wurde mit 3,4 Atomprozent Brom dotiert und in 60 μ Dicke auf 0,5 cm breite, auf 30, 70 bzw. 90 °C erwärmte Quarzplatten in Vakuum von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr aufgedampft, dann mit aufgedampften Goldelektroden in 6 mm gegenseitiger Entfernung versehen. Die so erhaltenen Proben wurden mit dem durch einen Spiegelmonochromator Zeiß SPM 1 zerlegten Licht einer mit Aluminium überzogenen elliptischen 100 W Wolframspiral-

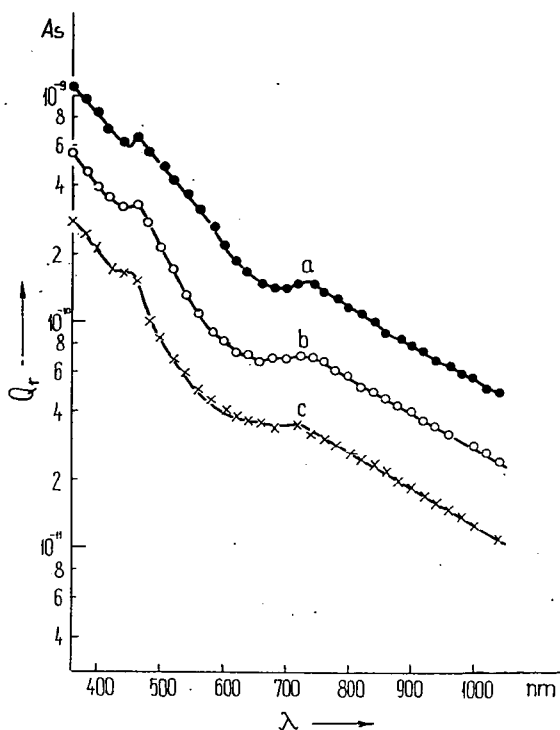


Fig. 1. Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 30 °C aufgedampften mit Brom dotierten Selschicht bei 40, 20 bzw. 10 V cm^{-1} Feldstärke (Kurven a, b, bzw. c)

stärker Typ. MV 4 mit 17 M Ω Eingangswiderstand gemessen; die Eichung des Instrumentes ergab eine Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-11}$ As/Skt. Der stationär fließende Dunkelstrom wurde am Meßinstrument kompensiert, da er um Größenordnungen stärker war als der Photostrom. Um einige Aufklärung über die Eigenschaften des Photostromes zu erhalten, wurde die Messung bei allen Proben dreifach durchgeführt, wobei der Lichtimpuls in einem 1 mm breiten Streifen a) bei der negativen Elektrode, b) in der Mitte, c) bei der positiven Elektrode auf die Probe fiel.

lampen mit Lichtimpulsen von 0,5 s Dauer belichtet. Die Belichtungsdauer wurde mit einem automatischen Verschuß konstant gehalten. Der Spalt des Monochromators war für jede Wellenlänge so eingestellt, daß ein Wellenintervall von etwa $\Delta\lambda = 6$ nm Breite im ganzen Wellengebiet der Messung (von 360 bis 1000 nm) durchgelassen wurde. Das aus dem Monochromator austretende Licht wurde mit einem Thermoelement Kipp & Zonen Th I relativ geeicht.

Die durch die Belichtung erzeugten elektrischen Impulse wurden mit einem, für ballistische Messungen ungeänderten* Clamann & Grahnertschen Meßver-

*Auch an dieser Stelle danken wir der Firma Clamann & Grahnert für wertvolle Ratschläge bezüglich der Umänderung.

Meßergebnisse und ihre Deutung

Fig. 1 zeigt den relativen Photoeffekt (auf willkürliche Lichtenergieinheit bezogen und mit Q , bezeichnet) einer auf eine Quarzplatte von 30°C aufgedampften Selschicht bei 40, 20 bzw. 10 V/cm Feldstärke, mit dem Lichtstreifen bei der negativen Elektrode. Bei diesen Schichten war die Konzentration der Kristallkeime nach Literaturangaben [8—10] gleich Null. Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Ordinate der Kurven bei allen Wellenlängen der Feldstärke proportional, d. h. das Ohmsche Gesetz ist gültig (Die entsprechenden numerischen Werte sind aus der ersten Zeile der Tabelle ersichtlich.) Dieses Ergebnis stimmt mit den bisherigen Erfahrungen überein [5, 6]. Mit zunehmender Energie der einfallenden Photonen nimmt auch der relative Photoeffekt zu, doch nicht monoton, sondern es zeigt sich ein Maximum um 460 nm (kurzwelliges Maximum) und ein schwächeres um 740 nm (langwelliges Maximum). Die bei höherer Feldstärke auftretenden Maxima sind ausgeprägter, was mit den Erfahrungen anderer Autoren übereinstimmt [7]. Wenn wir die Annahme dieser Autoren auch für kleinere Feldstärken als gültig betrachten, so weist das von uns gemessene kurzwellige Maximum auf eine Breite der verbotenen Zone von $2,7\text{ eV}$ des amorphen

Tabelle

Die Größe der Maxima des Photoeffekts bei 40 Vcm^{-1} Feldstärke

Temperatur der Quarzplatte während des Aufdampfens	Belichtung der Probe											
	bei der negativen Elektrode				in der Mitte der Probe				bei der positiven Elektrode			
	Wert		Wellenlänge		Wert		Wellenlänge		Wert		Wellenlänge	
	des kurzwelligen	Maximums	des langwelligen	Maximums	des kurzwelligen	Maximums	des langwelligen	Maximums	des kurzwelligen	Maximums	des langwelligen	Maximums
	in 10^{-11} As	in nm	in 10^{-11} As	in nm	in 10^{-11} As	in nm	in 10^{-11} As	in nm	in 10^{-11} As	in nm	in 10^{-11} As	in nm
30°C	64 (33 bei 20 Vcm^{-1} 16,5 bei 10 Vcm^{-1})	470		740	?	?	?	?	?	?	?	?
70°C	740	460		720	320	470		710	54	440	25	730
90°C	1500	460		700	620	470		710	260	420	460	720

Selens hin. Dieser Wert ist um 0,2 eV niedriger als derjenige der genannten Autoren. Jedenfalls ist die Erfahrung zu berücksichtigen, daß die Absorptionskante bei hohen Feldstärken im Maximum des Photoeffektes ausgeprägter erscheint. Das

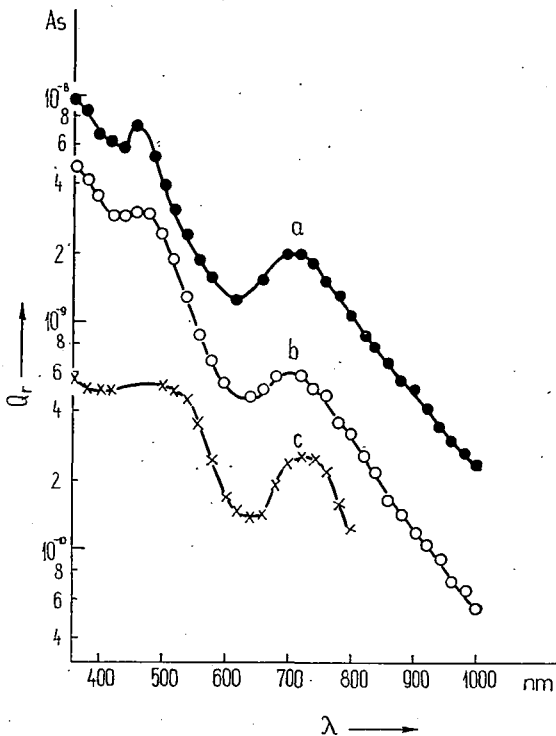


Fig. 2. Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 70 °C aufgedampften mit Brom dotierten Selenschicht, belichtet bei der negativen Elektrode, in der Mitte der Probe, bei der positiven Elektrode (der Reihe nach Kurven a, b, c)

langwellige Maximum kann der Dotierung zugeschrieben werden.

Wird die Probe in der Mitte, oder bei der positiven Elektrode belichtet, so wird der Photoeffekt so schwach, daß er im Wellenlängenintervall unserer Messungen mit unserem Meßinstrument von 10^{-11} As/Skt Empfindlichkeit nicht mehr nachweisbar ist.

Die genannten Effekte erscheinen viel ausgeprägter, wenn das mit Brom dotierte Selen auf Quarzplatten von 70 °C bzw. 90 °C aufgedampft wird. In diesem Falle sind nämlich nach der Literatur Kristallkeime im amorphen Selen vorhanden.

Fig. 2 zeigt den inneren Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 70 °C aufgedampften Selenschicht bei 40 V/cm Feldstärke, wenn die Probe bei der negativen Elektrode (Kurve a)), in der Mitte (Kurve b)), bzw. bei der positiven Elektrode (Kurve c)) belichtet wurde. Es ist für alle drei Kurven charakteristisch, daß der Photoeffekt im ganzen Wellenlängenbereich der Messungen viel stärker ist, als bei den auf Quarzplatten von 30 °C auf-

gedampften Schichten, ferner erscheinen die Maxima der Fig. 1 bei allen Kurven wieder, und zwar etwa bei denselben Wellenlängen; doch ist zu bemerken, daß sie hier viel höher und selektiver sind, wie es auch aus der Tabelle ersichtlich ist. Die Werte der kurzwelligen Maxima sind auch hier höher als die der langwelligen, obwohl die Unterschiede kleiner sind als in Fig. 1. An den bei 70 °C aufgedampften Proben ist der Photoeffekt mit Belichtung in der Mitte der Probe im ganzen Wellenlängenintervall meßbar, dagegen mit Belichtung bei der positiven Elektrode nur bei Wellenlängen $\lambda < 800$ nm. Zwischen beiden Probenotypen scheint der wichtigste Unterschied darin zu bestehen, daß die Temperatur der Quarzplatten während des Aufdampfens bei 70 °C so hoch war, daß (ohne weitere Wärmebehandlung) Kristallkeime in der Schicht entstanden. Der stärkere Photoeffekt ist demnach der Gegenwart von Kristallkeimen zuzuschreiben. Es ist auffallend, daß die der Dotierung zugeschriebenen langwelligen Maxima, die auf die stärkere

langwellige Absorption der Schicht zurückzuführen sind [11], mit dem zunehmenden Photoeffekt des langwelligen Intervalls noch stärker anwachsen.

In Fig 3 ist der Photoeffekt von Proben dargestellt, die auf Quarzplatten von 90 °C, sonst aber unter den früher beschriebenen Bedingungen aufgedampft wurden. Bei diesen Proben konnten sich daher die Kristallkeime stärker ausbilden, was in dem stärkeren Photoeffekt zum Ausdruck kommt. Für diese Proben ist es charakteristisch, daß neben der starken Zunahme der bei denselben Wellenlängen auftretenden Maxima und ihrer stärkeren relativen Selektivität, die Werte der für die Dotierung charakteristischen langwelligen Maxima jetzt diejenigen der kurzwelligen Maxima übertreffen. Der durch Belichtung bei der positiven Elektrode hervorgerufene Photoeffekt ist hier im ganzen Wellenlängenintervall gut meßbar. Der Unterschied zwischen dem mit Belichtung bei der positiven bzw. der negativen Elektrode auftretenden Photoeffekt

weist darauf hin, daß das Selen ein p-Typ-Halbleiter ist. Diese Erscheinung wurde bei amorphem Selen von verschiedenen Verfassern beobachtet [12]. Aus den Meßergebnissen kann auch gefolgert werden, daß das dotierte amorphe Selen derjenigen Gruppe der Halbleiter zuzurechnen ist, in denen die zusätzlichen Ladungsträger durch Ionisierung der Störstellen entstehen [5], [6].

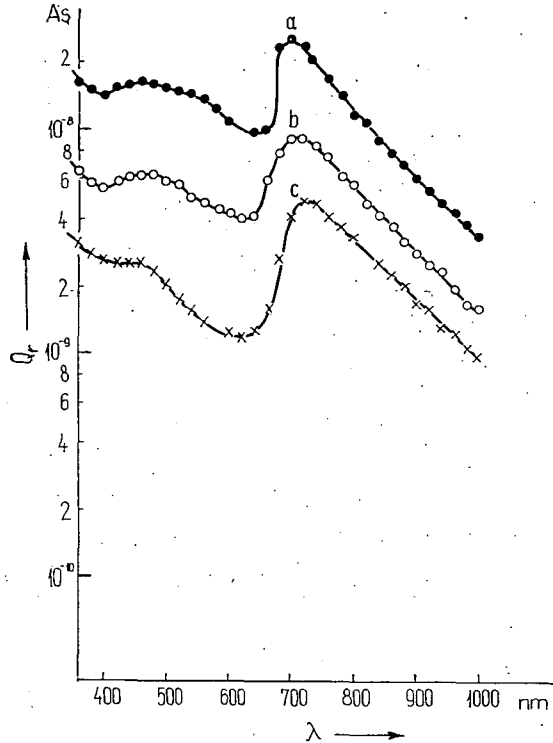


Fig. 3: Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 90 °C aufgedampften mit Brom dotierten Selenschicht, belichtet bei der positiven Elektrode, in der Mitte der Probe, bei der negativen Elektrode (der Reihe nach Kurven a, b, c)

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] S. z. B. *Fotland R. A.*: J. Appl. Phys. **31**, 1158 (1960).
- [2] *Tabak, M. D., P. J. Water*: Phys. Rev. **173**, 899 (1968).
- [3] *Sharme, R., S. K. Glosch*: Indian J. Pure Appl. Phys. **7**, 137 (1969).
- [4] *Heukeroth, V.*: Exp. techn. Phys. **16**, 232 (1968).
- [5] *Stöckmann, F.*: Z. Phys., **138**, 404 (1954).
- [6] *Stöckmann, F.*: Z. Phys. **147**, 544 (1957).
- [7] *Vautier, C., D. Carles, A. Colomboni*: Thin Solid Films **3**, 293 (1969).
- [8] *Krebs, H.*: Z. anorg. allg. Chem. **265**, 156 (1951).
- [9] *Keck, P. H.*: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 53 (1951).
- [10] *Henkels, H. W.*: J. Appl. Phys. **22**, 1265 (1951).
- [11] *Gilleles, M. A.*: J. Chem. Phys. **19**, 1291 (1951).
- [12] S. z. B. *Hartke, J. L.*: Phys. Rew. **125**, 1177 (1961).

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ АМОРФНОГО СЕЛЕНА

Л. Гомбай, Я. Ланг, Й. Кушпетер

Исследовано, внутренний фотоэффект слоя аморфного селена примесей брома в интервале длины волны 360—1000 нм. Установлено, что при маленьком напряжении поля и при слабом освещении центры кристаллизации, возникающие на более высоких температурах влияют на значение максимумов внутреннего фотоэффекта.

SENSIBILISIERUNG AUS ALKOHOLISCHER SUSPENSION HERGESTELLTER CdS-PHOTOWIDERSTÄNDE MITTELS KOBALT UND KUPFER

Von

M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 25. April 1970)

In früheren Mitteilungen wurde bereits über die Sensibilisierung von CdS-Photowiderständen mit verschiedenen wasserlöslichen Stoffen berichtet [1]. Das beschriebene Sensibilisierungsverfahren wurde nun auf alkohollösliche Kobalt- und Kupferverbindungen ausgedehnt. Es wurde nämlich aus einer alkoholischen Lösung von Kobaltsulfid und Kupferazetat Kobalt und Kupfer in die CdS-Photowiderstände eingebaut. Doppelte Dotierung (Co:Cl: Cu:Cl) wurde durch Verwendung von Kobaltchlorid bzw. Kupferchlorid erhalten. Durch die Erwähnten Aktivatoren wurde die Lichtempfindlichkeit der ursprünglichen „reinen“ CdS-Photowiderstände um 4—5 Größenordnungen gesteigert. Durch Variieren der Konzentration der doppelten Dotierung konnte ferner auch die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit geändert werden.

Bei der Herstellung von sensibilisierten CdS-Photowiderständen wurden als Ausgangsmaterial für die Sensibilisierung mit Kobalt und Kupfer alkoholische Lösungen von Kobaltsulfid und Kobaltchlorid, bzw. von Kupferazetat und Kupferchlorid gewählt. Das CdS-Pulver wurde in die betreffenden Lösungen gemischt und dadurch sehr fein verteilte Suspensionen erhalten. Diese Suspensionen wurden auf mit Elektroden versehene Quarzglasplatten aufgetragen und bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Auf diese Weise ließen sich sehr schöne, homogene Präparate herstellen. Nach dem Eintrocknen wurden die Präparate zur Ausbildung der Lichtempfindlichkeit von verschiedener Dauer bei zwischen 500—600 °C variierenden Temperaturen einer Wärmebehandlung unterworfen. Um die Meßresultate vergleichen zu können, wurden auch Schichten aus CdS-Einkristallen mit Kobalt- und Kupferdotierung hergestellt, und zwar so, daß die dotierten CdS-Kristalle in einem Achatmörser pulverisiert und das erhaltene Pulver in Wasser suspendiert wurde. Das weitere Verfahren war mit dem oben beschriebenen identisch.

Meßergebnisse

Zur Aufnahme der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit wurde ein Monochromator Typ SPM 1 und ein Skalengalvanometer oder ein μ A-Amperemeter benutzt. Zur Belichtung diente eine 90 W Wolframglühlampe; die Spannung wurde durch eine Anodenbatterie geliefert.

1. Vor der Pulverisierung der CdS-Einkristalle wurde die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aufgenommen¹ (Fig. 1, Kurve *a*).

Diese Verteilung stimmt mit den Angaben anderer Verfasser [2] überein. Kurve *b* zeigt die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit für die wässrige Suspension des CdS-Einkristallpulvers. Der Verlauf beider Kurven stimmt im wesentlichen überein.

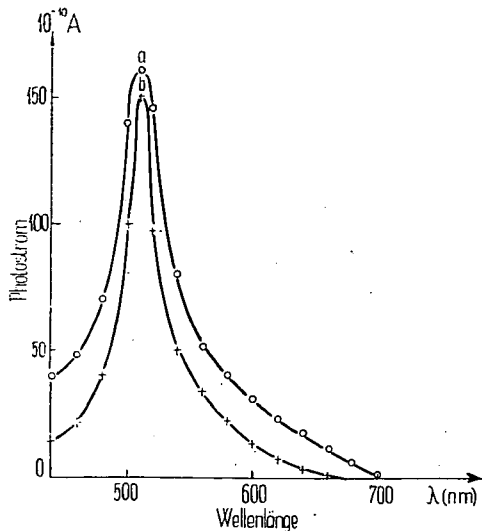


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS. Kurve *a*: CdS-Einkristalle. Kurve *b*: aus wässriger Suspension von pulverisierten CdS-Einkristallen hergestellte Schichten

2. Als Grundlage für weitere Untersuchungen wurden auch aus mit Kupfer und Kobalt dotierten CdS-Einkristallpulver hergestellte Schichten untersucht. Die Dotierung der CdS-Einkristalle mit Kobalt und Kupfer wurde während der Herstellung der Kristalle aus der Dampfphase durchgeführt.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit Kupfer, bzw. mit Kupfer und Chlor dotierten Präparate ist in Fig. 2 dargestellt. Wie aus der Figur ersichtlich, erscheint in beiden Kurven das für die Dotierung charakteristische zweite Maximum. Dieses Maximum ist bei der auf Kupfer als alleinige Dotierung enthaltendes CdS bezüglichen Kurve *a* ziemlich scharf, während es in Kurve *b* infolge der gleichzeitigen Wirkung der Kupfer- und Chlordotierung flacher erscheint.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Präparate, die aus mit Kobalt allein dotiertem CdS-Einkristallpulver hergestellt wurden, zeigt Kurve *a* der Fig. 3.

Die Kobaltdotierung ruft ebenfalls ein neues Empfindlichkeitsmaximum im langwelligen Gebiet (bei etwa 600 nm) hervor. Kurve *b* der Fig. 3 bezieht sich auf mit Kobalt und Chlor sensibilisierte Schichten. Wie aus der Figur ersichtlich erscheint das zweite Maximum ungefähr bei derselben Wellenlänge, der Photostrom ist aber infolge der doppelten Dotierung erheblich stärker als bei den mit Kobalt allein sensibilisierten Schichten.

3. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der aus einer Kupferazetat enthaltenden alkoholischer Suspension hergestellten Präparate ist in Fig. 4 zu sehen (Kurve *a*).

Ein Vergleich mit Kurve *a* der Fig. 2 zeigt, daß das Maximum auch in diesem Falle bei etwa 580 nm erscheint. Der Wert des Photostromes ist höher als bei den Einkristallen, da auch die Konzentration der Dotierung größer ist. Kurve *b* der

¹ Die gemessenen Photostromwerte sind auf gleiche Belichtungsintensitäten umgerechnet dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Intensität des aus dem Monochromator bei verschiedenen Wellenlängen austretenden Lichtbündels durch ein Thermoelement gemessen. Die an das Präparat angelegte Spannung war in allen Fällen 10 V.

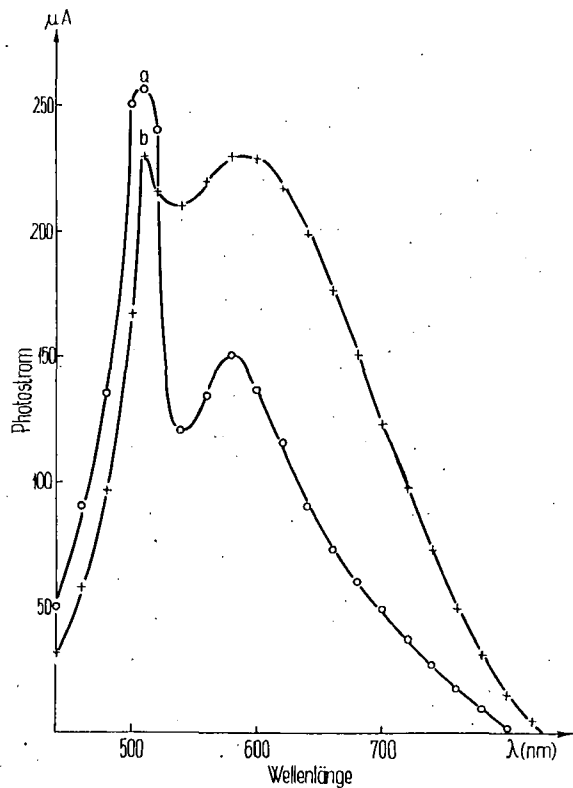


Fig. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Einkristallpulver. Schichten mit Kupferdotierung (Kurve a), bzw. mit Kupfer- und Chlordotierung (Kurve b).

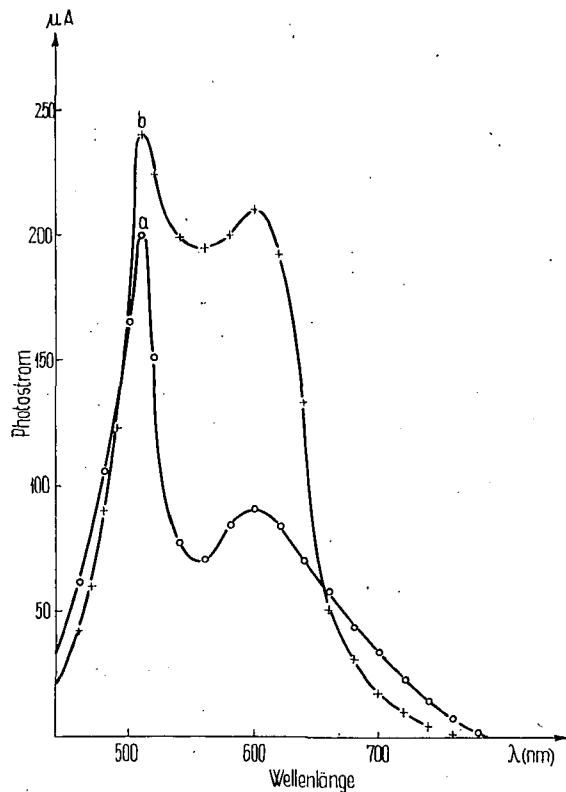


Fig. 3. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Einkristallpulver. Schichten mit Kobaltdotierung (Kurve a), bzw. mit Kobalt- und Chlordotierung (Kurve b).

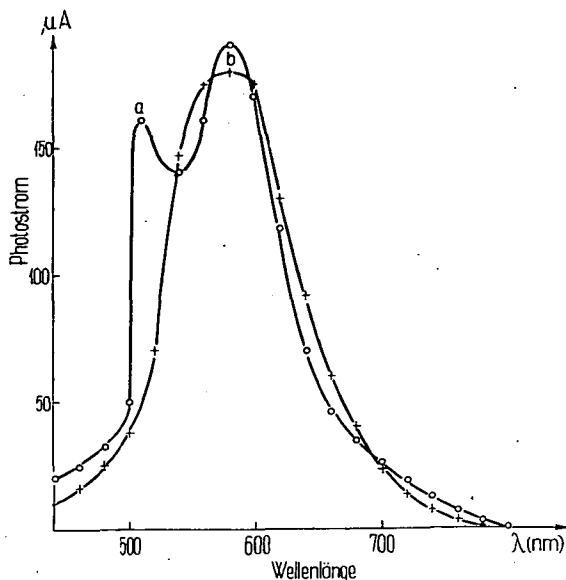


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus CdS-Pulver in alkoholischer Suspension mit Kupferazetat (Kurve a), und mit Kupferchlorid (Kurve b) hergestellter Schichten

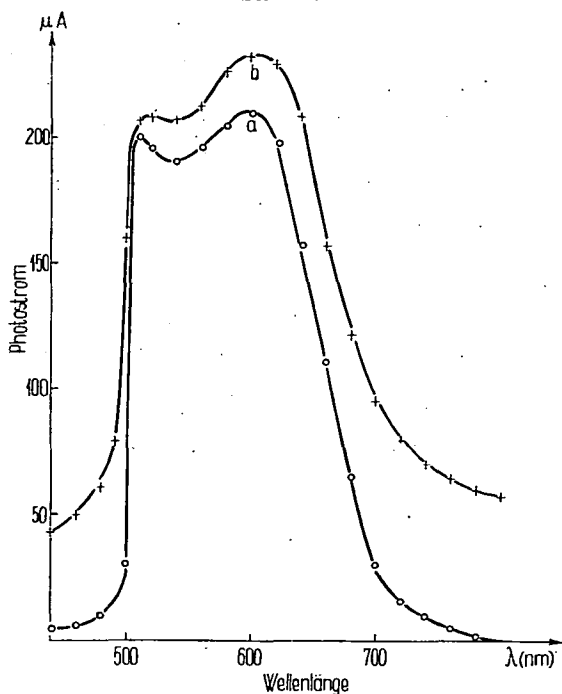


Fig. 4 zeigt die Verteilungskurve für mit Kupferchlorid dotierte Präparate. Der Verlauf der Kurve weicht von der auf Kupfer als alleinige Dotierung enthaltende Präparate bezüglichen Kurven ab. Das zeigt sich in einer bedeutenden Zunahme der Lichtempfindlichkeit, und ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das Kupferchlorid eine doppelte Dotierung (mit Kupfer und Chlor) hervorbringt.

4. Kurve a und b der Fig. 5 zeigen die spektrale Lichtempfindlichkeit der aus alkoholischen Suspensionen von Kobaltsulfid, bzw. Kobaltchlorid hergestellten Schichten.

Der Ort des in der Kurve a auftretenden zweiten Maximums stimmt mit dem zweiten Maximum der spektralen Lichtempfindlichkeit der Präparate aus mit Kobalt dotiertem CdS-Einkristallpulver gut überein. Der Verlauf der Kurve b zeigt infolge der doppelten Dotierung (Kobalt und Chlor) Abweichungen von der Kurve a. Dies bezieht sich hauptsächlich auf die Lichtempfindlichkeit, die bei entsprechend abgestimmten Konzentrationen der Kobalt und Chlordotierung um 6 Größenordnungen höher sein kann, als bei reinem CdS. Bei Dotierung mit Kobalt allein erreicht die Zunahme der Lichtempfindlichkeit maximal 5 Größenordnungen.

Fig. 5. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus CdS-Pulver in alkoholischen Suspensionen mit Kobaltsulfid (Kurve a) und mit Kobaltchlorid (Kurve b) hergestellter Schichten

5. Es wurde auch der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Belichtungsstärke von Photowiderständen untersucht, die aus CdS-Einkristallpulver, sowie aus den oben erwähnten alkoholischen Suspensionen von CdS:Co; bzw. CdS:Cu hergestellt waren. Der überwiegende Teil der publizierten Resultate über solche Untersuchungen bezieht sich auf CdS-Einkristalle [3—4]. Es ist bekannt, daß die Photostromstärke keine lineare Funktion der Belichtungsstärke ist. Nach unseren Messungen läßt sich der Zusammenhang zwischen der Stromstärke i des Photostromes und der Belichtungsintensität I in der Form $i \sim C I^\alpha$ ausdrücken, wo C und α Konstanten bedeuten. Für den Exponenten α ergaben sich aus unseren Messungen Werte zwischen 0,6 und 0,9.

Wie aus der Figur ersichtlich, wurden die kleinsten Werte von α mit nicht dotierten CdS-Schichten erhalten. Die Empfindlichkeit solcher Schichten war kleiner als die der dotierten. Bei Schichten mit höherer Lichtempfindlichkeit ist auch der Wert von α größer. Unsere Messungen zeigten, daß einer Zunahme der Lichtempfindlichkeit um eine Zehnerpotenz eine Zunahme des Wertes von α um etwa 0,1 entspricht.

6. Die untersuchten CdS-Photowiderstände wurden mit Kunstharzlack überzogen, um die Einwirkung der Luft und der darin eventuell enthaltenen verschiedenen Gase auf das Präparat auszuschließen.

Anschließend wurden die Ermüdungserscheinungen bei den erwähnten gesinterten CdS-Schichten untersucht. Die Stromstärke wurde von 100 μA bis 1 mA geändert, mit Verwendung von verschiedenen Vorspannungen und Belichtungsstärken. Die Spannung kann bei einen Elekt-

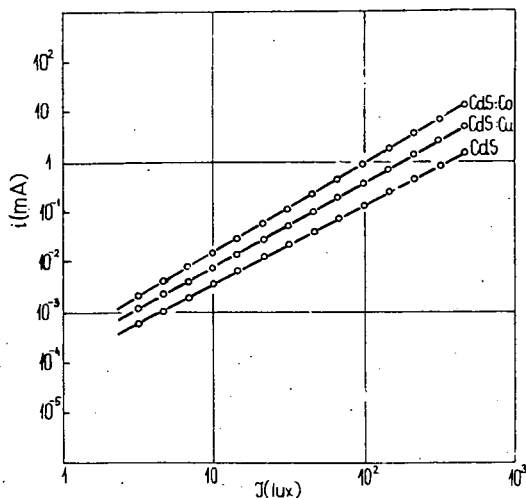


Fig. 6. Abhängigkeit des Photostromes von der Belichtungsstärke bei gesinterten Photowiderständen aus CdS; CdS:Cu; CdS:Co

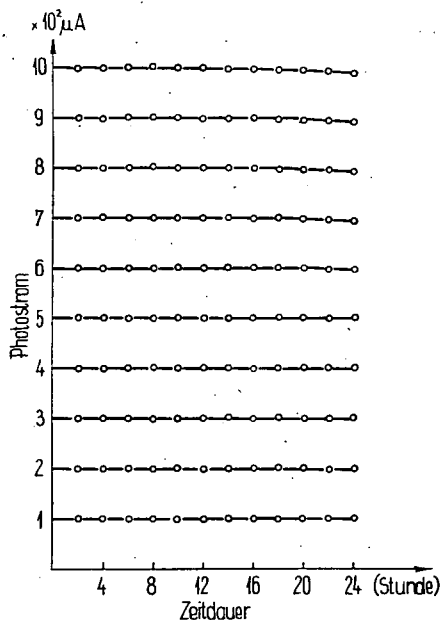


Fig. 7. Abhängigkeit des Photostromes von der Belastungsdauer bei kontinuierlichem Betrieb

rodenabstand von 1 mm von 100 bis 500 V geändert werden ohne einen Durchschlag hervorzurufen. Unsere Meßresultate, die sich auf Schichten von 1 mm \times 6 mm Fläche und etwa 30 μ Dicke beziehen, sind in Fig. 7 dargestellt.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Präparate bis zu einer Belastung von 1 mA ihre konstante Leitfähigkeit auch bei 8—10 stündigem ununterbrochenem Betrieb behalten. Erst nach einer mehr als 10 Stunden dauernden Belastung nimmt die Leitfähigkeit um einige Prozente ab. Es ist zu bemerken, daß eine dauernde Änderung auch bei 6—8 stündiger täglicher Belastung erst nach einer Betriebsdauer von etwa 800 Stunden auftritt.

Deutung der Meßergebnisse. Zusammenfassung.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß CdS-Photowiderstände auch aus mit Kupfer und Kobalt dotierten CdS-Einkristallen hergestellt werden können. Es ist aber zu bemerken, daß der Widerstand der aus Einkristallpulver ohne weitere Dotierung hergestellten Schichten sehr hoch und ihre Lichtempfindlichkeit kleiner ist, als die der aus alkoholischen Suspensionen hergestellten, dieselbe Dotierung enthaltenden Präparate. Die Unterschiede im Widerstand, die 2—3 Größenordnungen betragen können, ergeben sich wahrscheinlich daraus, daß die Struktur der Präparate aus Einkristallpulvern lockerer ist, als die der aus alkoholischen Suspensionen hergestellten Schichten, was sich auch unter dem Mikroskop gut beobachten läßt; demzufolge ist der sogenannte Übergangswiderstand zwischen den einzelnen Partikeln der Schicht größer. Die beobachteten Unterschiede der Lichtempfindlichkeit ergeben sich daraus, daß bei den aus alkoholischer Suspension hergestellten Präparaten die Konzentration der Dotierung fast beliebig geändert werden kann, was sich bei der Herstellung von Einkristallen oder aus Einkristallpulver bestehenden Schichten nicht, oder nur mit äußerster Schwierigkeit verwirklichen läßt.

Der Einbau der Kupfer- und Kobaltdotierung in die CdS-Schichten bei Anwendung von Kupferazetat, bzw. Kobaltsulfid geht wahrscheinlich so vor sich, daß bei der Wärmebehandlung sowohl das Kupferazetat als das Kobaltchlorid zerfallen und nach dem Entweichen der flüchtigen Komponenten das Kupfer, bzw. Kobalt als Dotierung zurückbleiben. Diese Annahme erscheint auch dadurch unterstützt, daß die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit mit derjenigen der mit Kupfer, bzw. Kobalt dotierten Einkristalle sehr gut übereinstimmt. Im Falle der Kupferchlorid- und Kobaltchlorid-Dotierung kann der Einbau auf folgende Weise erklärt werden. Die das in kleinen Mengen vorhandene Kupferchlorid und Kobaltchlorid zerfällt bei der Temperatur des Ausglühens; das so freiwerdende Kupfer, bzw. Kobalt und ein Teil des Chlors wird in die Schicht eingebaut.

Das Gesagte zusammenfassend: es gelang uns durch die Anwendung von Alkohol als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel, das in früheren Jahren ausgearbeitete chemische Sensibilisierungsverfahren auch auf alkohollösliche Verbindungen auszudehnen. Besonders erwähnenswert erscheinen die mit Kobaltdotierung erhaltenen Resultate. Die mit Kobalt dotierten CdS-Photowiderstände haben eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit, sie ertragen Dauerbelastungen sehr gut, wobei Alterungserscheinungen erst nach einem Betrieb von mehreren hundert Stunden zu beobachten sind.

* * *

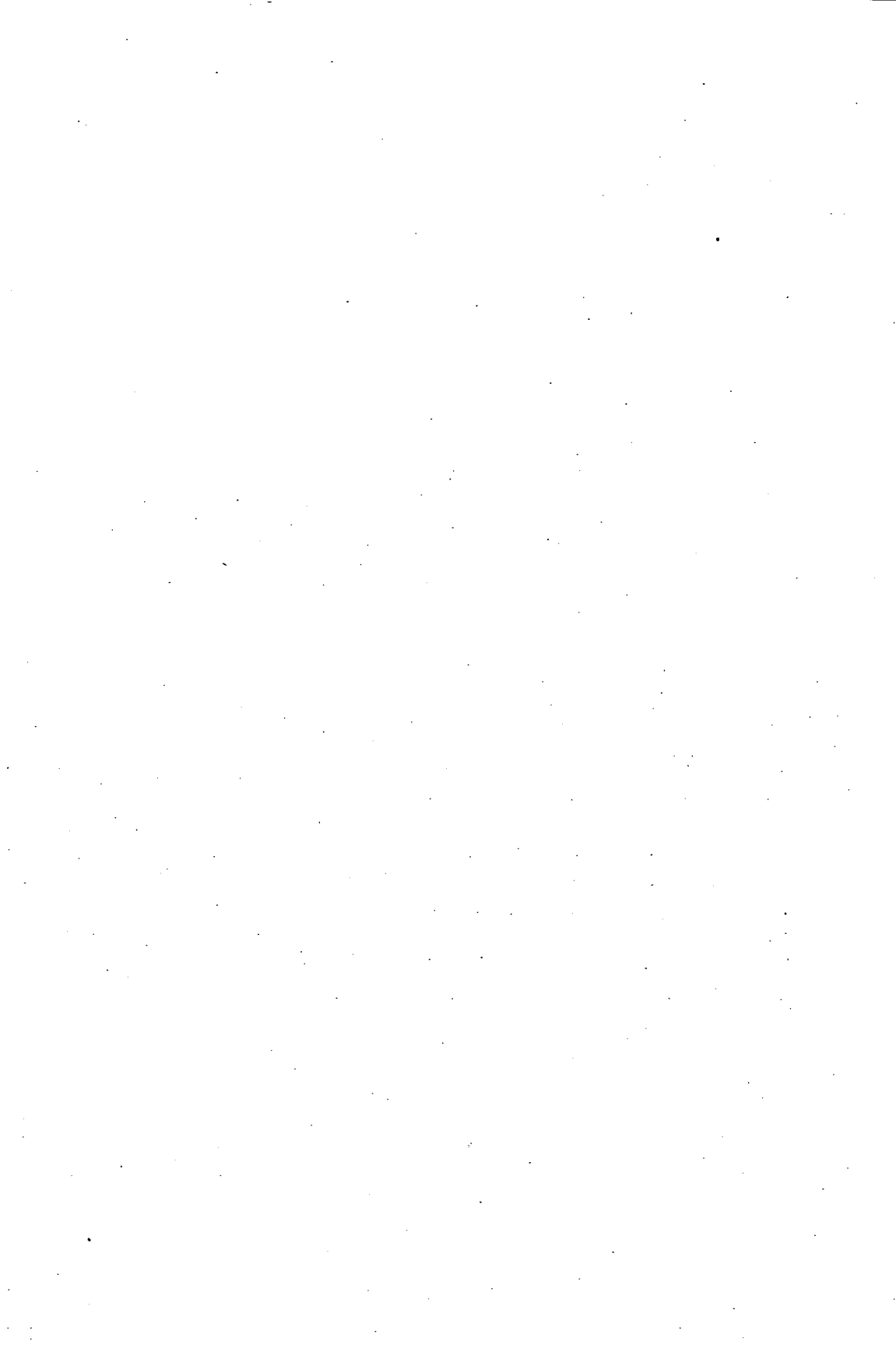
Der Verfasser spricht Herrn Dr. Á. SÜLI für sein Interesse an der Arbeit und wertvolle Ratschläge seinen aufrichtigen Dank aus.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 21 (1957); **11**, 85 (1965); **12**, 21 (1966).
- [2] Veith, W.: Z. angew. Physik **7**, 1 (1955).
- [3] Smith, R. W.: RCA-Rev. **12**, 350 (1951).
- [4] Rose, A.: RCA-Rev. **12**, 362 (1951).

СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЕ ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ СПИРТОВОЙ СУСПЕНЗИИ
CdS-ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОБАЛЬТОМ И МЕДЬЮ*М. Зёллеи*

Ранее было сообщено о сенсibiliзироваии CdS-фотосопротивления веществами растворяющимися в воде [1]. Опубликованный способ сенсibiliзирования распространяли на растворяющиеся в спирте производных меди и кобальта. Нам удалось в CdS-фотосопротивление встроить медь и кобальт из спиртового раствора сульфида кобальта и ацетата меди. С применением хлорида кобальта и меди получили двойных примесей (Co:Cl; Cu:Cl). Указанные активаторы на 4—5 порядок увеличивали светочувствительность CdS-фотосопротивления по сравнению с контролем. Меняя концентрации двойной примеси можно было менять и спектральную чувствительность фотосопротивления.



НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА Р-П ПЕРЕХОДОВ Se-CdSe, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ГЛУБОКИМИ ЛОВУЩКАМИ

Г. Б. АБДУЛЛАЕВ, М. А. ТАЛИБИ

Институт Физики АН Азербайджанской ССР, Баку

Й. КИШПЕТЕР, Я. ЛАНГ

Институт Экспериментальной Физики, Университет им. Йожеф Аттила, Сегед

(Поступило в Редакцию 15 ноября 1969 г.)

Исследованы реактивные свойства р-п переходов Se-CdSe. Определены концентрации ионизованных доноров и акцепторов в слое объемного заряда, а также толщина п-слоя. Показано, что теория Долега, позволяющая, при определенных условиях вычислять по емкостным измерениям параметры р-п перехода Se-CdSe, оказывается несостоятельной в описании явлений, обусловленных действием на некоторые явления в Se-CdSe глубоких энергетических ловушек в Se и CdSe.

Теорией Долега не объясняется переход емкостной реакции в индуктивную и частотная зависимость емкости при низких частотах и «аномальная» зависимости $1/C^2 = f(U)$.

Основу р-п переходов Se-CdSe составляют широкозонные полупроводники Se и CdSe, в запрещенной зоне которых содержатся глубокие энергетические ловушки. Влияние этих ловушек на процессы, происходящие в р-п переходах Se-CdSe на базе селена чистотой 99,99999% изучено в [1].

В настоящей работе рассмотрены некоторые явления, обусловленные глубокими энергетическими ловушками в области объемного заряда Se-CdSe.

Измерялись элементы Se-CdSe, содержащие в слое объемного заряда примесь галоида и таллия.

Реактивные свойства изучались мостовым методом, при комнатной температуре, наложением на постоянное смещающее напряжение переменного сигнала < 20 мВ. Значение ионизованных акцепторов — n_A ; ионизованных доноров — n_D и толщина n — слоя l_{CdSe} вычислялись по кривой $1/C^2 = f(U)$ применением соотношений (2):

$$\frac{d(1/C^2)}{dU} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 S^2} \frac{1}{n_A}, \quad (1)$$

$$\frac{d(1/C^2)}{dU} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 S^2} \left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_D} \right), \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_0} = \frac{l_{CdSe}}{e\epsilon\epsilon_0 S} \left(1 + \frac{n_D}{n_A} \right), \quad (3)$$

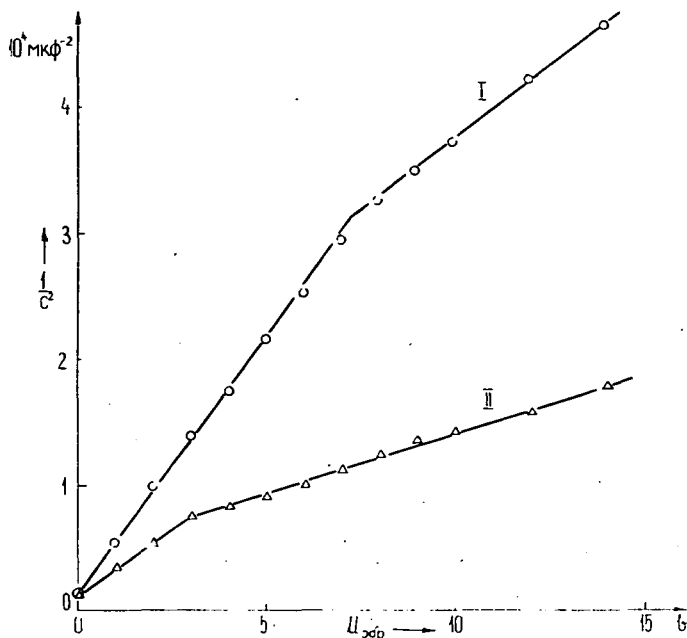


Рис. 1. Зависимость $1/C^2 = f(U_{обр})$ р-п переходов Se-CdSe, I асимметричный, II симметричных р-п переход

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-8}$ мкф/см — диэлектрическая постоянная вакуума, C_0 — величина емкости, соответствующая $U_{обр}$, при котором весь слой l_{CdSe} включается в объемный заряд перехода Se-CdSe.

Для исследований отбирались образцы с положительными наклонами обеих участков кривой (рис. 1) зависимости $1/C^2 = f(U_{обр})$.

Исследование емкости перехода выявило четкую пропорциональность обратного квадрата емкости приложенному смещению т. е. исследованные р-п переходы были резкими.

Изучались образцы двух групп (таблица): первая группа образцов с асимметричными р-п переходом ($n_d > n_A$) и вторая почти симметричным переходом Se-CdSe ($n_d \approx n_A$). Расчет n_A , n_d и l_{CdSe} производился по данным измерений при 20 кГц, когда емкость не зависит от частоты измери-

Таблица

Образец		$n_A, 10^{16} \text{см}^{-3}$	$n_d, 10^{16} \text{см}^{-3}$	$l_{CdSe}, \text{мк}$
I.	№ 1	0,59	1,17	0,48
	№ 2	0,84	1,76	0,38
	№ 3	0,53	1,78	0,32
	Среднее значение	0,65	1,58	0,40
II.	№ 3	1,26	2,08	0,30
	№ 6	1,16	1,46	0,34
	№ 9	1,62	1,21	0,13
	Среднее значение	1,35	1,58	0,25

тельного сигнала. В связи с этим хотим отметить, что емкостные измерения выполненные в [3] на селеновых элементах при $\nu = 1592$ кГц могли бы внести значительную погрешность в результаты. Измеренные в [3] элементы Se-CdSe содержат в слое объемного заряда примесь таллия и галоида. Для таких элементов Se-CdSe, по крайней мере до $\nu = 5$ кГц, наблюдается резкая зависимость $C_{одр}$ от ν (рис. 2).

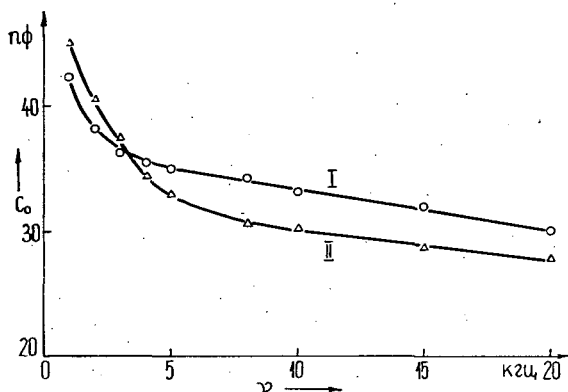


Рис. 2. Частотная зависимость емкости при комнатной температуре и напряжении $U=0$, I асимметричный, II симметричный p-n переход

учитывающее частотную зависимость емкости, экспериментально подтверждено для Ge и Si p-n переходов в [9].

Резкое увеличение емкости Se-CdSe при низких частотах (рис. 2) свидетельствует о том, что при приложении переменного напряжения внутри запирающего слоя появляется дополнительный сдвиг зарядов, с определенной инерционностью. Это может быть при наличии в слое объемного заряда ловушек, способных удерживать с определенной силой электроны или дырки.

Дополнительный заряд, возникающий вследствие ионизации глубоких центров, может оказать существенное влияние на вид вольтамперной характеристики.

Влияние заряда глубоких центров может сказаться на величине емкости p-n перехода.

Исходя из изложенного и результатов [4] резкое увеличение емкости Se-CdSe при низких частотах (рис. 2) можно объяснить как следствие захвата носителей глубокими ловушками в слое объемного заряда, независимо от структуры (таблица) p-n перехода (симметричный или асимметричный).

Глубокие примеси, изменение заряда на которых происходит вследствие тепловых забросов, ударной ионизации и рекомбинационных процессов, играют роль фактора задержки в движении носителей, что в зависимости от условий дает положительный или отрицательный сдвиг фаз между током и напряжением.

Одним из таких проявлений действия ловушек является наблюдаемый в Se-CdSe [10—12] переход емкостной реакции в индуктивную. Это явление обнаруживается и на элементах обеих групп (рис. 3), исследованных в данной

Согласно Шоттки и Шпенке [5] ширина слоя объемного заряда, а следовательно величина эквивалентной емкости не зависят от частоты. Однако, в ряде работ [6—8] обнаружена зависимость емкости выпрямительного элемента от частоты.

В [8] получено теоретическое выражение комплексной проводимости p-n перехода для случая малого переменного сигнала, наложенного смещение в запирающем направлении. Теоретическое выражение [8],

работе, независимо от структуры р-п (таблица) перехода (симметричный или асимметричный).

В [3] для различных переходов селен-селенид металла, а в [13—15] для р-п переходов Se-CdSe обнаружено отклонение зависимости $1/C^2 = f(U)$ от модели Долега [2]. По [13—14] меняя режим термообработки можно готовить р-п переходы Se-CdSe, в которых зависимость $1/C^2 = f(U)$ представляется одной

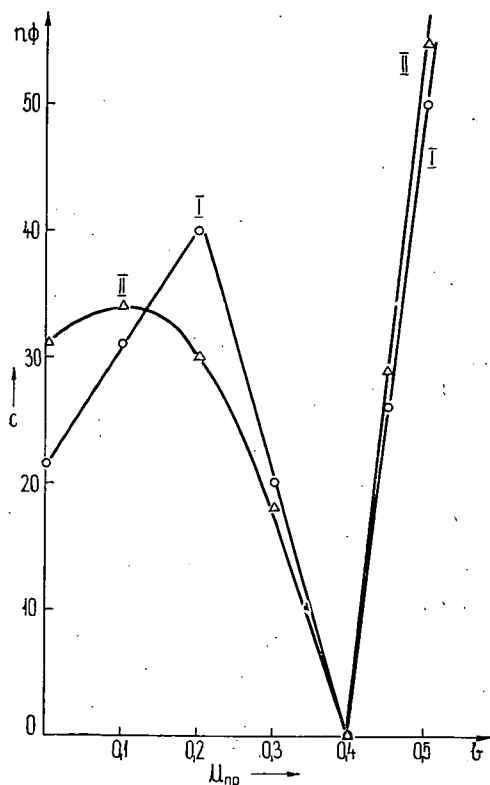


Рис. 3. Зависимость $C = f(U_{пр})$ р-п переходов Se-CdSe, I асимметричный, II симметричный р-п переход

носителей тока и времени жизни. Теория Саа, Нойса и Шокли [18] построенная на основе рекомбинационной статистики Шокли и Рида [19] показала существенную роль генерации носителей тока в области объемного заряда кремниевых р-п переходов.

Концентрация глубоких ловушек нередко бывает сравнима с концентрацией мелких примесных уровней, определяющих тип проводимости. В подобных условиях пренебрежение зарядом ловушек требует особого рассмотрения.

В теории Долега [2] при выводе соотношений для вольтамперных характеристик для р-п гетероперехода Se-CdSe учёт энергетического уровня глубоких

прямой (соответствие модели Шоттки), двумя прямыми с положительными наклонами (модель Долега), либо отрицательным наклоном второго участка (отклонение от модели Долега).

Подобные отклонения $1/C^2 = f(U)$ от модели Долега автор [3] объясняет образованием второго, встречно включенного перехода запирающего слоя у контакта селенид-металл. Для контактов металл-селенид, образующих вы выпрямляющих контакт такое объяснение, по-видимому, не вызывает сомнения. Однако им, по нашему мнению, нельзя объяснить наблюдаемые в [14—15] три вида зависимости $1/C^2 = f(U)$ для одного и того же перехода Se-CdSe.

Рассмотрим другие возможные причины отклонения зависимости $1/C^2 = f(U)$ от модели Долега.

В зависимости от внешних условий глубокие примесные уровни могут проявлять себя либо в качестве уровней прилипания, либо рекомбинационные центры [16—17] — ловушки для дырок и электронов.

Влияние глубоких примесных уровней на свойства р-п переходов не сводится только к изменению величин концентрации неосновных

ловушек осуществляется использованием выражения для рекомбинационного тока по Шокли-Риду [19].

Обычно при решении уравнения Пуассона $\frac{d}{dx}E = \frac{4\pi l}{\epsilon} \rho$ плотность объемного заряда в полупроводнике ρ считается либо постоянной, не зависящей от координат, либо предполагается изменение концентрации по глубине полупроводника, вследствие чего становится функцией x . Считается, что концентрация ионизованных примесей не зависит от напряженности электрического поля. Между тем ряд эффектов сильного поля — ударная ионизации примесей [20]. Эффект Френкеля и другие явления могут изменить концентрацию ионизованных примесей, т. е. привести к непосредственной зависимости плотности объемного заряда в полупроводнике от напряженности электрического поля. Учет такой связи может вызвать изменение вида зависимости поля в области объемного заряда полупроводника и размеров этой области от приложенного напряжения. Это в свою очередь должно повлиять на свойства полупроводниковых приборов [21].

По [22] для селеновых выпрямительных элементов выражение для обратного тока — $I_{обр}$ можно представить в виде:

$$I_{обр} = A \exp \left[-\frac{e\phi - f(E)}{kT} \right],$$

где A — некоторая постоянная, E — напряженность поля на р-п переходе, ϕ — энергия активации процесса образования неосновных носителей тока, которая зависит от наличия глубоких энергетических ловушек. В селеновых р-п переходах энергия активации этих ловушек 0,55—0,75 эВ [20].

Выражение для емкости р-п переходе Se-CdSe в [2] получается из условия электронейтральности и решения уравнения Пуассона без учета уровня глубоких ловушек и возможного влияния напряженности электрического поля на степень активации глубоких ловушек. Если учесть, что отклонение зависимости $1/C^2 = f(U)$ от модели Долега относится к области высоких напряжений, когда n -слой включен в объемный заряд, то становится ясным влияние на это явление глубоких ловушек и напряженности электрического поля.

Литература

- [1] Абдуллаев, Г. Б., Э. И. Манафли, М. А. Талиби; Э. И. Манафли, М. А. Талиби, Б. М. Гулиева; М. А. Талиби, М. М. Алиев: В сборнике «Селен теллур и их применение». Издательство АН Азербайджанской ССР, Баку (1965).
- [2] Dolega, U.: Z. Phys. **167**, 46 (1962).; Z. Naturforsch. **18a**, 653 (1963).
- [3] Hempel, H. P.: Z. Angew. Phys. **22**, 190 (1967).
- [4] Kleinknecht, H., K. Seiler: Z. Phys. **139**, 599 (1954).
- [5] Shottky, W., E. Spence: Vezöff. Siemens Werken **18**, 225 (1939).
- [6] Тучкевич, В. М., В. К. Субашиев: ЖТФ **17**, 177 (1947).
- [7] Лашкарев, В. Е.: ЖТФ **15**, 598 (1945).
- [8] Толыго, К. Б., Э. И. Раиба: ЖТФ **25**, 1335 (1955).
- [9] Лебедев, А. А., В. М. Тучкевич: В сборнике «Электронно-дырочные переходы в полупроводниках». Изд. АН Узбекской ССР, Ташкент 1962.
- [10] Zangolnikova, J. G., V. Sanderova, J. Kodeš: Čs. Čas. Fys. **16A**, 426 (1966).
- [11] Талиби, М. А., Э. Г. Мамедов, М. М. Алиев: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физическим явлениям в р-п переходах по полупроводникам, Тбилиси (1966).

- [12] Талиби, М. А., Э. Г. Мамедов, М. М. Алиев: ФТП. 1. 1421 (1967).
- [13] Kodeš, J., V. Šanderova: Čs. Čas. Fys., 13, (1963).
- [14] Kučera, L., V. Šanderova: Czech. J. Phys., B19, (1969).
- [15] Lang, J., J. Kispéter and L. Gombay: „Symposium on test methods and measurements of semiconductor devices”, Budapest, April 25—28 (1967).
- [16] Калашиников, С. Г.: ЖТФ 26, 2 (1956).
- [17] Бонч-Бруевич, В. Л.: ЖТФ 28, 1 (1958).
- [18] Sah, C., R. Noyce, W. Shockley: Proc. I. R. E. 45, 1228 (1957).
- [19] Shockley, W., W. Read: Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [20] Манафли, Э. И., М. А. Талиби, Г. Б. Абдуллаев: В сборнике «Физика p-n переходов», Издательство «Зинатне», Рига (1966).
- [21] Авакянц, Г. М., В. И. Мурыгин, А. Тешабаев: В сборнике «Электронно-дырочные переходы в полупроводниках», Издательство АН Узбекской ССР, Ташкент (1962).
- [22] Фистуль, В. И., О. Б. Оржевский: ФТТ 2, 2214 (1963).

SOME FEATURES OF p-n HETEROJUNCTIONS DUE TO DEEP TRAPS IN Se-CdSe

By

G. B. Abdullaev, M. A. Talibi, J. Kispéter, J. Lang

Reactive behaviour of p-n heterojunctions in Se-CdSe has been investigated. Concentrations of ionized donors and acceptors in the space charge layer of the n-layer have been determined. It could be shown, that Dolega's theory, which allows to calculate the parameters of p-n junctions in Se-CdSe on the basis of capacitance measurements under certain conditions, proves insufficient for describing some phenomena produced in Se-CdSe by deep traps in Se and CdSe. Dolega's theory does not explain the change of capacitive reactivity into inductive one, the frequency dependence of capacity at low frequencies, and the anomalous dependence of $1/C^2$ on U .

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.

INDEX

ÁGOSTON BUDÓ 1914—1969	75
<i>I. Ketskeméty und É. Farkas:</i> Neuere Überlegungen bezüglich der oberen Schranke der Fluoreszenzausbeute	77
<i>L. Szalay:</i> Radiationless Transfer of Energy between Molecules in the Triplet State	81
<i>L. Szalay and L. Vize:</i> Rotational Depolarization of Fluorescence of Dye Solutions	89
<i>Л. Козма, Е. Фаркаш, М. Фекете:</i> Влияние димеризации на ход спектра квантового выхода растворов	97
<i>L. Szöllösy und T. Szörényi:</i> Einige neue Resultate bezüglich der magnetischen Defokussierung von Sekundärelektronenvielfachern	101
<i>B. Karvaly:</i> Some Comments on Theories Concerning the Connections between True (Bulk) Absorption and Diffuse Reflectance Spectra of Powdered Solids. Part I. On Bobó's theory	107
<i>J. Gyulai:</i> Composition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride Layers	119
<i>L. Michailovits and A. Süli:</i> Investigations on Voltage Distribution Influenced by Field Effect of Germanium-Electrolyte Interfaces	125
<i>L. Michailovits and M. I. Török:</i> Some Remarks on Electrolytical Etching of Germanium Surfaces	133
<i>L. Gombay, J. Lang und J. Kispéter:</i> Über Einwirkung von Kristallkeimen auf das innere Photoeffekt des amorphen Selen	141
<i>M. Zöllei:</i> Sensibilisierung aus alkoholischer Suspension hergestellter CdS-Photowiderstände mittels Kobalt und Kupfer	147
<i>Г. Б. Абдуллаев, М. А. Талиби, Й. Кишпетер, Я. Ланг:</i> Некоторые свойства Р-П переходов Se-CdSe, обусловленные глубокими ловушками	155

A kiadásért felelős: Dr. Szalay László
1970

A kézirat a nyomdába érkezett: 1970. június. Megjelenés: 1970. december

Példányszám: 480

Ábrák száma: 57

Terjedelem: 7,7 (A/5) iv

Készült monó szedéssel, íves magasnymóással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint